



# Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique

Mandana Saheb

## ► To cite this version:

Mandana Saheb. Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique. Matériaux. Université Paris-Est, 2009. Français. NNT : . tel-00516380

**HAL Id: tel-00516380**

**<https://theses.hal.science/tel-00516380>**

Submitted on 9 Sep 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITÉ — — PARIS-EST



Service Interdisciplinaire sur  
les Systèmes Moléculaires et les  
Matériaux, UMR 9956

Commissariat à  
l'Energie Atomique



Agence Nationale pour la  
gestion des Déchets RadioActifs

Centre National de la  
Recherche Scientifique



**Mandana SAHEB-DJAHROMI**

**Thèse présentée pour l'obtention du  
grade de Docteur en Chimie et Science des Matériaux**

## **Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique**

**Thèse soutenue le 3 décembre 2009 devant le jury :**

|                    |  |                        |
|--------------------|--|------------------------|
| Marc Aucouturier   | C2RMF                                      | Rapporteur             |
| Didier Crusset     | ANDRA                                      | Membre du jury         |
| Philippe Dillmann  | SIS2M/ IRAMAT                              | Directeur de thèse     |
| Ivan Guillot       | Université Paris 12                        | Membre du jury         |
| Suzanne Joiret     | Commissariat à l'Energie Atomique          | Rapporteur             |
| Philippe Marcus    | Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces | Membre du jury         |
| Henning Matthiesen | Musée National du Danemark                 | Invité                 |
| Delphine Neff      | Commissariat à l'Energie                   | Co-directrice de thèse |
| Nick Smart         | Serco Technical and Assurance Services     | Invité                 |









## **Avant propos**

Ce mémoire de thèse est le fruit de trois années de travail durant lesquelles de nombreuses rencontres m'ont aidée à avancer et à orienter mes réflexions de façon à donner une cohérence à l'ensemble de l'étude.

Je désire tout d'abord remercier Delphine Neff et Philippe Dillmann qui ont respectivement encadré et dirigé cette thèse. Les nombreuses heures passées en leur compagnie à réfléchir sur mes résultats et sur leur interprétation délicate m'ont beaucoup apporté. Je les remercie pour leur enthousiasme et leur disponibilité.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury présent lors de la soutenance de thèse : Philippe Marcus pour avoir accepté d'en être le président, les deux rapporteurs du mémoire, Suzanne Joiret et Marc Aucouturier, ainsi que les examinateurs, Didier Crusset, Nick Smart, Henning Matthiesen et Ivan Guillot. Au passage, je remercie également Ivan d'avoir permis mon accueil au sein de l'auditorium de Thiais lors de la soutenance. Concernant les réunions de suivi de thèse, je tiens à remercier l'ensemble du comité qui a suivi assidûment mes progrès pendant ces trois années.

Ce travail a été financé par l'ANDRA. Je remercie donc spécialement Didier Crusset sans lequel cette thèse n'aurait pu avoir lieu. Mes recherches se sont déroulées au sein du laboratoire Pierre Süe, devenu le SIS2M. Je remercie Stéphane Lequien puis Eric Elliot, directeurs de ces deux entités, pour m'avoir accueillie. Par ailleurs, cette thèse aurait été bien pauvre sans échantillons à étudier ! Je souhaite donc remercier les archéologues qui ont fourni mon corpus et m'ont parfois même accueillie sur leurs sites. Merci à Danielle Arribet-Deroin, Patrick Clerc et Sylvain Beauvais.

La pluridisciplinarité de ce travail m'a amenée à être confrontée à de nombreuses difficultés dans des domaines variés. Dans chacun d'entre eux, j'ai eu la chance de trouver l'expert qui a pris le temps de m'aider à appréhender et interpréter les résultats (en reprenant les explications plusieurs fois quand c'était nécessaire !) Je tiens donc à remercier toute l'équipe du LECA pour m'avoir recueillie avec mon autoclave... Un grand merci à Christian Bataillon pour avoir eu la patience de m'enseigner d'une part les mystères de l'électrochimie et d'autre part comment monter un autoclave. Par ailleurs, l'équipe du L3MR m'a enseigné l'utilisation des instruments d'analyse du liquide. Je tiens à remercier spécialement Michaël Descostes avec lequel de nombreuses heures ont été passées à décortiquer les résultats, les modéliser, les reprendre, les trier...Merci de m'avoir ouvert les portes du monde de la géochimie ! J'en profite pour remercier également toutes les autres personnes qui m'ont aidée à instrumenter le site de Glinet : Delphine, Laurianne, Maxime, Ludovic, Henning, Anne... Durant ces

trois ans, j'ai été amenée à travailler sur les analyses élémentaires isotopiques. Je souhaite remercier l'équipe de la microsonde nucléaire (SIS2M/LEEL) pour m'avoir accompagnée des nuits durant, ainsi que Louis Raimbault (ENSMP) pour m'avoir permis d'utiliser son SIMS. La fin de mes expérimentations de thèse a été marquée par l'utilisation d'analyses sous rayonnement synchrotron. Celles-ci ont eu lieu d'une part sur la ligne SUL-X du synchrotron ANKA de Karlsruhe et d'autre part, sur la ligne DiffAbs du synchrotron Soleil. Je souhaite remercier les membres de ces deux équipes pour leur aide et leur enthousiasme. Pour la caractérisation MET, je tiens à adresser mes remerciements à Eric Leroy et Jean-Philippe Couzinie. De plus, j'ai été formée à l'utilisation de nombreux outils de caractérisation ; pour cela, je désire remercier Eddy Foy et son anode tournante, Ludovic Bellot-Gurlet et son Raman, ainsi qu'Alex Chénier et sa DRX. Certaines expérimentations n'ont pas forcément abouti, mais... il fallait les tester ! Je tiens donc à remercier Oulfa Belhadj et Céline Paris pour avoir tenté de m'initier aux mystères de l'infra-rouge et de l'ATR.

Pour les (nombreux) petits problèmes techniques (notamment le montage d'autoclave), je remercie l'équipe de la microsonde et surtout Jim Hoarau et Yvan Kiliski, mais aussi Eddy Foy pour avoir passé du temps à chercher les innombrables fuites et tenté de les réparer...

Par ailleurs, j'ai sollicité de nombreux conseils, lors d'interprétation de résultats, que ce soit pour des manip précises ou pour une interprétation globale de l'ensemble des résultats. Je tiens donc à remercier dans le désordre, Ludovic Legrand, François Mirambet, Emmanuel Rocca, Philippe Marcus, l'équipe du LEMMA de La Rochelle.

Trois ans c'est aussi l'occasion de partager un peu plus avec les personnes que l'on est amené à côtoyer quotidiennement. Je souhaite donc remercier l'ensemble de l'équipe du SIS2M. Les pauses café, les pots du vendredi, les soirées... Tout cela a été une bouffée d'air frais ! Un grand merci également à mes collègues de bureau - Judith et Laurianne, puis Emilien et Hadri - pour cette solidarité sans faille !

Pour conclure, je tiens à remercier tous mes proches dont le soutien a été inestimable et reste ineffable. Vous m'avez beaucoup aidée à surmonter les moments de doutes, d'isolement. Merci...



# Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b>  | <b>4</b>  |
| <b>I. Synthèse bibliographique</b>   | <b>10</b> |
| <b>I.1. Contexte de l'étude</b>  | <b>10</b> |
| I.1.1. La conservation in situ d'objets archéologiques                         | 10        |
| I.1.2. Le stockage des déchets radioactifs [12, 13]                            | 11        |
| I.1.3. Le système de stockage [15]   | 12        |
| I.1.4. Le choix des matériaux métalliques [15]                                 | 13        |
| I.1.5. Evolution des conditions d'enfouissement                                | 14        |
| I.1.6. Etude phénoménologique et prévision                                     | 15        |
| <b>I.2. La corrosion du fer en milieu aqueux</b>                               | <b>16</b> |
| I.2.1. Réactions électrochimiques  | 16        |
| I.2.2. Approche thermodynamique [28]   | 17        |
| I.2.3. Nature des phases formées lors de la corrosion du fer                   | 19        |
| <b>I.3. Systèmes formés dans les sols anoxiques</b>                            | <b>23</b> |
| I.3.1. La corrosion des objets archéologiques ferreux                          | 23        |
| I.3.2. Etudes menées en laboratoire sur la corrosion du fer en milieu anoxique | 30        |
| I.3.3. Cas particulier de la corrosion bactérienne                             | 33        |
| I.3.4. Formation du milieu transformé  | 34        |
| <b>I.4. Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique</b>                  | <b>35</b> |
| I.4.1. Evaluation de la vitesse de corrosion                                   | 36        |
| I.4.2. Hypothèses de mécanisme   | 39        |
| <b>I.5. Objectifs de l'étude</b>   | <b>42</b> |
| <b>II. Méthodologie, techniques expérimentales et corpus</b>                   | <b>48</b> |
| <b>II.1. Méthodologie analytique</b>   | <b>48</b> |
| <b>II.2. Corpus expérimental</b>   | <b>53</b> |
| II.2.1. Le site de Glinet  | 53        |
| II.2.2. Le corpus d'objets archéologiques ferreux                              | 53        |
| <b>II.3. Caractérisation physico-chimique du système de corrosion</b>          | <b>55</b> |
| II.3.1. Le milieu d'enfouissement  | 55        |
| II.3.2. Les objets archéologiques  | 56        |
| <b>II.4. Prévisions thermodynamiques</b>                                       | <b>66</b> |
| <b>II.5. Etude du comportement électronique macroscopique du système</b>       | <b>68</b> |
| II.5.1. Dispositif expérimental  | 68        |
| II.5.2. Traitement des données   | 69        |
| <b>II.6. Etude de la réaction de corrosion</b>                                 | <b>70</b> |
| II.6.1. Synthèse de la solution de remise en corrosion                         | 70        |
| II.6.2. Etude du comportement électrochimique de la couche                     | 72        |
| II.6.3. Localisation des sites de réaction cathodique                          | 72        |
| <b>III. Caractérisation du système de corrosion</b>                            | <b>86</b> |
| <b>III.1. Le milieu d'enfouissement</b>  | <b>86</b> |
| <b>III.2. Le milieu transformé (MT)</b>  | <b>90</b> |
| <b>III.3. La couche de produits denses (CPD)</b>                               | <b>95</b> |
| III.3.1. Zones de corrosion localisée  | 96        |
| III.3.2. Corrosion généralisée   | 97        |
| III.3.3. Bilan de la caractérisation microscopique du système de corrosion     | 104       |
| III.3.4. Etude nanométrique de l'interface Métal – CPD                         | 107       |

|   |               |
|---|---------------|
| <b>III.4. Mesures de résistance macroscopique</b>   | <b>111</b>    |
| III.4.1. CPD de résistance faible   | 111           |
| III.4.2. CPD de résistance intermédiaire  | 113           |
| III.4.3. MT de résistance élevée  | 116           |
| <b>III.5. Bilan de la caractérisation du système de corrosion</b>   | <b>117</b>    |
| <b>IV. Propriétés électroniques de la couche de produit de corrosion et étude de la réaction cathodique</b> | <b>122</b>    |
| <b>IV.1. Comportement électrochimique global de la CPD</b>  | <b>122</b>    |
| IV.1.1. Démarche expérimentale  | 122           |
| IV.1.2. Courbes courant-potentiel   | 125           |
| <b>IV.2. Localisation des zones de consommation d'électrons dans la CPD</b>                                 | <b>126</b>    |
| IV.2.1. Principe  | 126           |
| IV.2.2. Méthodologie  | 127           |
| IV.2.3. Résultats   | 128           |
| IV.2.4. Bilan   | 141           |
| <b>IV.3. Localisation des produits de corrosion précipités dans la CPD</b>                                  | <b>142</b>    |
| IV.3.1. Analyse du deutérium dans le métal  | 144           |
| IV.3.2. Analyse du deutérium dans la CPD  | 145           |
| <b>IV.4. Bilan</b>  | <b>149</b>    |
| <b>V. Discussion</b>  | <b>154</b>    |
| <b>V.1. Evaluation de la vitesse de corrosion</b>   | <b>154</b>    |
| V.1.1. Evaluation fondée sur la mesure d'épaisseur de CPD   | 154           |
| V.1.2. Evaluation à partir de la courbe courant-potentiel   | 155           |
| V.1.3. Evaluation fondée sur l'immersion en milieu deutéré  | 157           |
| V.1.4. Bilan sur les calculs de vitesse de corrosion  | 158           |
| <b>V.2. Formation des phases dans le système de corrosion</b>   | <b>160</b>    |
| V.2.1. Rappel des différents types de faciès de corrosion   | 160           |
| V.2.2. Le MT  | 162           |
| V.2.3. La CPD   | 163           |
| <b>V.3. Mécanismes de corrosion</b>   | <b>169</b>    |
| V.3.1. Apport de l'étude de la résistivité de la couche   | 169           |
| V.3.2. La réaction cathodique   | 170           |
| V.3.3. Etape limitante de la réaction cathodique  | 172           |
| V.3.4. Localisation des zones de réaction dans la couche de produits de corrosion                           | 174           |
| V.3.5. Bilan : proposition de scénario réactionnel  | 177           |
| <b>Conclusion</b>   | <b>186</b>    |
| <b>Bibliographie</b>  | <b>192</b>    |
| <b>Annexe 1: Article soumis à Applied Geochemistry</b>  | <b>IV</b>     |
| <b>Annexe 2: Influence de l'imposition de potentiel sur la CPD</b>  | <b>XXXIV</b>  |
| <b>Annexe 3: Short English version</b>  | <b>XXXVII</b> |

## Table des figures

|  |    |
|--|----|
| Figure I-1 : Système envisagé pour le stockage de déchets radioactifs.....   | 13 |
| Figure I-2 : Evolution des conditions d'enfouissement en fonction du temps [18] .....  | 14 |
| Figure I-3 : Complémentarité des approches de la corrosion des métaux dans le contexte du stockage de déchets radioactifs.....   | 15 |
| Figure I-4 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-C-H <sub>2</sub> O pour des concentrations totales de fer dissout de 10 <sup>-5</sup> M et de carbonate 10 <sup>-2</sup> M, [28] .....   | 19 |
| Figure I-5 : Terminologie appliquée par Neff [24] pour une section transversale de système de corrosion formé en milieu enfoui .....   | 24 |
| Figure I-6 : Plan général du site de Glinet : trait plein = zone d'analyse du milieu, pointillés = zone de prélèvement d'objets [26] .....   | 27 |
| Figure I-7 : Métabolisme des BSR [99] .....  | 34 |
| Figure I-8 : Etapes limitantes de la corrosion du fer en milieu anoxique considérées dans le rapport de la SKB [114].....  | 40 |
| Figure II-1 : Schéma de la méthodologie d'appréhension des mécanismes de corrosion en milieu anoxique .....  | 49 |
| Figure II-2 : Schéma de protocole de caractérisation du système de corrosion, du milieu d'enfouissement à l'objet.....   | 51 |
| Figure II-3 : Schéma de protocole d'étude de la réaction cathodique.....   | 52 |
| Figure II-4 : Vue du haut-fourneau du site archéologique de Glinet, vue d'une poutre située à proximité de la zone de prélèvement d'objets saturée en eau.....   | 53 |
| Figure II-5 : Echantillon GL07-45, prélevé sur le site de Glinet en 2007.....  | 54 |
| Figure II-6 : Microphotographie optique, métallographie effectuée sur des clous du corpus, A= faciès de type ferrite, teneur en carbone < 0,05 % (attaque Nital), B= faciès de type ferrito-perlitique, teneur en carbone = 0.4 % (attaque Nital), C= Structure fantôme caractéristique de la présence de phosphore (révélé par le réactif Oberhoffer) ..... | 54 |
| Figure II-7 : Microphotographie optique, inclusions dans la matrice métallique, GL07-30 .....  | 55 |
| Figure II-8 : Photographie du montage microfaisceau utilisée pour la détection des rayons X.....   | 61 |
| Figure II-9 : Exemple de cliché de diffraction obtenu sur l'image plate.....   | 62 |
| Figure II-10 : Microphotographie effectuée au FIB de la lame mince réalisée sur l'échantillon GL08-16.....   | 65 |
| Figure II-11 : Etablissement d'un contact électrique sur un clou .....   | 68 |
| Figure II-12 : Clou dont le métal est relié à un fil de cuivre multibrin, montage d'immersion pour la spectroscopie d'impédance en milieu mercure.....   | 69 |
| Figure II-13 : Diagramme potentiel-pH de l'eau de site synthétique.....  | 71 |
| Figure II-14: Diagramme de Nyquist en hautes fréquences sur l'échantillon GL07-44 immergé dans la solution de site synthétique.....  | 71 |
| Figure II-15 : Profils de la variation du courant i en fonction du temps t pour un saut de potentiel fixe .....  | 72 |
| Figure II-16 : Schéma et photographie du montage de remise en corrosion en milieu marqué.....  | 74 |
| Figure II-17 : Schéma et photographie du montage équipé pour le suivi électrochimique en milieu anoxique .....   | 75 |
| Figure II-18 : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA.....  | 77 |
| Figure II-19 : Spectre PIXE global enregistré sur une zone corrodée (échantillon GL07-29 remis en corrosion en milieu deutéré pendant 7 semaines).....   | 78 |
| Figure II-20 : Spectre NRA enregistré sur une zone corrodée (échantillon GL07-29 remis en corrosion en milieu deutéré pendant 7 semaines) .....  | 79 |
| Figure II-21 : Cartographie de la répartition du deutérium, zone corrodée, GL07-29 remis en corrosion pendant 7 semaines.....  | 79 |
| Figure II-22 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulés, cible de graphite et échantillon GL07-32-B immergé en milieu deutéré .....   | 80 |
| Figure II-23 : Spectre Raman d'un mélange de chukanovite et magnétite formé sur un disque de fer. 81   |    |

|  |     |
|--|-----|
| Figure II-24 : Spectres Raman de la chukanovite formée en milieu $H_2O = 100\%$ et $D_2O = 100\%$ , zones de vibrations des liaisons OD et OH pour différentes proportions de $D_2O/H_2O$ .....  | 82  |
| Figure III-1 : Plan des piézomètres et des sondes à oxygène sur le site de Glinet  , zones de prélèvements d'objets  ..... | 87  |
| Figure III-2 : Evolution de la concentration en fer total sur l'ensemble des piézomètres de Glinet ....  | 88  |
| Figure III-3 : A=Microphotographie optique, zone de MT, coupe transversale GL08-13, B= analyse EDS d'un grain de calcite C= spectre Raman associé .....  | 90  |
| Figure III-4 : Profil élémentaire obtenu en EDS, échantillon GL08-16.....  | 91  |
| Figure III-5 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires et cartographies X associées à la zone, coupe transversale GL08-18, A=spectre Raman sur le liseré de calcite, B= spectre EDS dans la zone externe du MT.....  | 92  |
| Figure III-6 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X associées, coupe transversale GL08-17 .....  | 93  |
| Figure III-7 : Microphotographie optique et localisation des zones d'analyses en XANES au seuil du fer, coupe transversale GL08-17.....  | 94  |
| Figure III-8 : A = Profil de la position du seuil du fer de la CPD vers le MT déterminée par le maximum de la dérivée, GL08-17, B = spectres XANES des points 1, 4, 6 et 9 et sidérite, magnétite et goethite.....   | 95  |
| Figure III-9 : Epaisseurs moyennes des CPD mesurées en microscopie optique, le trait en pointillés correspond à la valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons .....  | 96  |
| Figure III-10 : Microphotographie optique d'une avancée locale de corrosion, coupe transversale GL07-32 .....  | 97  |
| Figure III-11 : Microphotographie d'une inclusion dans la CPD, coupe transversale GL08-17.....   | 97  |
| Figure III-12 : Microphotographie optique montrant l'ensemble de la CPD, coupe transversale GL07-50.....   | 98  |
| Figure III-13 : Microphotographie optique montrant l'ensemble de la CPD, coupe transversale GL07-30.....   | 99  |
| Figure III-14 : Microphotographie optique, coupe transversale GL07-50, spectres Raman (A et B) et microdiffractogrammes (C et D) associés, carbonates de fer(II), A et C= hydroxycarbonate de fer : fiche JCPDS 33-0650 et B et D= sidérite : fiche JCPDS 29-0696 .....                        | 100 |
| Figure III-15 : Microphotographie optique d'une zone claire de la CPD, coupe transversale GL08-18, A= spectre Raman et B= spectre EDS associés.....  | 101 |
| Figure III-16 : Microphotographies optiques, coupes transversales, A = GL08-13, B= GL07-35....   | 102 |
| Figure III-17 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés, coupe transversale GL08-16 .....  | 102 |
| Figure III-18 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires sur une zone contenant du soufre et cartographies X associées, coupe transversale GL07-43.....   | 103 |
| Figure III-19 : Microphotographie optique et spectres Raman associés, coupe transversale GL07-43, A = zone de mackinawite partiellement oxydée, B= zone de mackinawite.....  | 104 |
| Figure III-20 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 1 .....   | 105 |
| Figure III-21 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 2 .....   | 106 |
| Figure III-22 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 3 .....   | 107 |
| Figure III-23 : A= Microphotographie prise au FIB de la lame mince réalisée sur l'échantillon GL08-16, B= schéma de localisation de la lame mince .....  | 108 |
| Figure III-24 : Microphotographie MET, interface métal - CPD, GL08-16.....   | 108 |
| Figure III-25 : Photographie MET et clichés de diffraction des électrons associés à certaines zones, GL08-16 .....   | 109 |
| Figure III-26 : Diagrammes de Nyquist, CPD présentant une faible résistance .....  | 112 |
| Figure III-27 : Microphotographie optique, zone de contact entre $Fe_3O_4$ et le métal, coupe transversale GL07-35.....  | 112 |
| Figure III-28 : Diagrammes de Nyquist, CPD présentant une résistance intermédiaire .....   | 113 |
| Figure III-29 : Schéma électrique équivalent $R_{sol} - (R_t // C)$ .....  | 113 |
| Figure III-30 : Schéma électrique équivalent avec CPE.....   | 114 |
| Figure III-31 : Diagrammes d'impédance comparés (expérimental/modèle) GL08-18.....   | 115 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure III-32 : Diagramme d'impédance comparé (expérimental/ modèle) totalité du système CPD – MT, GL08-17.....  | 116 |
| Figure IV-1 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps, dégazage de la solution, GL08-14  | 123 |
| Figure IV-2 : Evolution du courant cathodique en fonction du temps après imposition de différentes valeurs de potentiel, GL08-14.....  | 124 |
| Figure IV-3 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps, après imposition de potentiels cathodiques, GL08-14.....  | 124 |
| Figure IV-4 : Courbe $I = f(E)$ extrapolée à partir des mesures chronoampérométriques, A= GL08-18, B= GL08-14, C= GL08-15, D= GL07-30.....   | 125 |
| Figure IV-5 : Allure des courbes courant–potentiel (en valeur absolue) selon l'étape limitante du processus cathodique, A= cinétique de transfert de charges, B= diffusion des espèces, C= transport d'électrons.....  | 125 |
| Figure IV-6 : Microphotographies MEB en mode électrons secondaires et rétrodiffusés et cartographies X associées, surface de l'échantillon GL08-16.....  | 129 |
| Figure IV-7 : Microphotographies optiques, zones de cuivre, coupe transversale GL08-16.....  | 130 |
| Figure IV-8 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X associées, coupe transversale GL08-16.....  | 131 |
| Figure IV-9 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-16 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du métal au MT, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau $7 \times 5 \mu m^2$ , DiffAbs Soleil).....  | 132 |
| Figure IV-10 : Microphotographies optiques, zones de cuivre, coupes transversales GL08-18 et GL08-15.....  | 133 |
| Figure IV-11 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-18 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du MT au métal, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau $7 \times 5 \mu m^2$ , DiffAbs Soleil)..... | 134 |
| Figure IV-12 : Microphotographie optique présentant les zones d'analyse XANES, coupe transversale GL08-18.....   | 135 |
| Figure IV-13 : A= Spectres XANES des points 1 et 2 et de poudres de référence, B= Comparaison de la position du seuil de cuivre, Références / Points 1 et 2 sur coupe transversale GL08-18 (taille de faisceau $30 \times 50 \mu m^2$ , SUL-X ANKA).....   | 136 |
| Figure IV-14 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires et cartographies X associées, coupe transversale GL08-12.....   | 137 |
| Figure IV-15 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-12 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du MT au métal, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau $50 \times 30 \mu m^2$ , LAPA).....         | 138 |
| Figure IV-16 : Microdiffractogramme, zone de cuivre, goethite et calcite, coupe transversale GL08-12.....  | 139 |
| Figure IV-17 : Microphotographie MEB, spectre Raman et EDS associés à la CPD, coupe transversale électrode de fer corrodée en milieu anoxique.....   | 140 |
| Figure IV-18 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés, cartographies X associées, coupe transversale électrode de fer corrodée en milieu anoxique.....  | 141 |
| Figure IV-19 : Microphotographie optique, coupe transversale GL07-29.....  | 143 |
| Figure IV-20 : Microphotographie optique, cartographies extraites du spectre PIXE et NRA, coupe transversale GL07-29 après 7 semaines en milieu $D_2O$ , échelles de couleur (u. a.).....  | 146 |
| Figure IV-21 : Microphotographie optique, cartographies extraites du spectre PIXE et NRA, coupe transversale GL07-32-B-2 après 24 semaines en milieu $D_2O$ , échelle de couleur (u. a.), spectres normalisés sur les zones 1 et 2.....  | 147 |
| Figure IV-22 : Spectres Raman de la chukanovite, CPD de l'échantillon GL07-32-B et phases synthétiques, 100% $H_2O$ et $D_2O/H_2O=10\%$ .....  | 148 |
| Figure IV-23 : Principaux résultats obtenus concernant les propriétés de la couche et l'étude de la réaction cathodique.....   | 150 |
| Figure V-1 : Schéma de l'extrapolation de la valeur de courant de corrosion et relation de Faraday.....  | 156 |
| Figure V-2 : Photographie MEB en mode électrons rétrodiffusés, coupe transversale, GL08-18, carré rouge = évaluation grossière et masque noir = évaluation plus fine de la zone de métal.....  | 156 |



|   |            |
|---|------------|
| <i>Figure V-3 : Relation entre le périmètre et la vitesse de corrosion extrapolée à l'aide des mesures chronoampérométriques, GL08-18 .....</i>   | <i>157</i> |
| <i>Figure V-4 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 1 .....</i>  | <i>160</i> |
| <i>Figure V-5 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 2 .....</i>  | <i>161</i> |
| <i>Figure V-6 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 3 .....</i>  | <i>161</i> |
| <i>Figure V-7 : Microphotographie MEB en mode électrons retrodiffusés, liseré de magnétite, coupe transversale GL08-16.....</i>   | <i>163</i> |
| <i>Figure V-8 : Figure d'oxydation à chaud sur une éprouvette de fer, S=substrat, W=wüstite, M=magnétite, H= hématite, 1200°C, 40 minutes [145] .....</i>   | <i>164</i> |
| <i>Figure V-9 : A = Diagramme potentiel-pH des conditions in situ, B = diagramme de spéciation du fer en fonction de la concentration en carbonate, (le point correspond aux conditions mesurées sur le site dans le piézomètre 11, mars 2008, pH = 6,7, Eh = 0,134 mV/ESH) .....</i> | <i>165</i> |
| <i>Figure V-10 : Diagrammes potentiel-pH des conditions in situ avec (A) et sans (B) prise en compte de la chukanovite, (le point correspond aux conditions mesurées sur le site dans le piézomètre 11, mars 2008, pH = 6,7, Eh = 0,134 mV/ESH) .....</i>                             | <i>167</i> |
| <i>Figure V-11 : Etapes limitantes possibles du processus cathodique .....</i>  | <i>173</i> |
| <i>Figure V-12 : Schéma de synthèse du processus cathodique.....</i>  | <i>176</i> |
| <i>Figure V-13 : Schéma de synthèse des zones de précipitation dans la CPD .....</i>  | <i>177</i> |
| <i>Figure V-14 : Premier stade de corrosion, formation de magnétite en milieu anoxique.....</i>   | <i>178</i> |
| <i>Figure V-15 : Premier stade de corrosion, accumulation de calcite en zone externe de la magnétite.....</i>   | <i>179</i> |
| <i>Figure V-16 : Premier stade de corrosion, fissuration du liseré de magnétite.....</i>  | <i>179</i> |
| <i>Figure V-17 : Deuxième stade de corrosion, formation des phases carbonatées.....</i>   | <i>180</i> |
| <i>Figure V-18 : Deuxième stade de corrosion, formation d'une couche épaisse de carbonates.....</i>   | <i>181</i> |
| <i>Figure V-19 : Présentation de la zone d'intérêt pour expliquer le mécanisme de corrosion à très long terme.....</i>  | <i>181</i> |
| <i>Figure V-20 : Mécanisme de corrosion à très long terme .....</i>   | <i>182</i> |

## Table des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| Tableau I-1 : Principales propriétés des composés oxydés du fer.....   | 22  |
| Tableau I-2 : Produits de corrosion formés sur des objets archéologiques enfouis, techniques d'identification utilisées et épaisseurs moyennes mesurées .....  | 29  |
| Tableau I-3 : Bilan des produits de corrosion formés sur des alliages ferreux.....   | 33  |
| Tableau I-4 : Bilan des phases de fer formées dans le milieu transformé .....  | 35  |
| Tableau I-5 : Vitesses de corrosion du fer déterminées à court ou moyen terme en milieu anoxique..   | 38  |
| Tableau I-6 : Hypothèses d'étapes limitantes considérées dans la littérature .....   | 42  |
| Tableau II-1 : Bandes de vibration Raman de phases carbonatées et soufrées (les bandes principales sont indiquées en gras).....  | 59  |
| Tableau II-2 : Paramètres du montage de micro-DRX.....   | 62  |
| Tableau II-3 : Paramètres d'acquisition des spectres de micro-absorption des rayons X.....   | 64  |
| Tableau II-4 : Paramètres d'acquisition des diagrammes d'impédance .....   | 69  |
| Tableau II-5 : Paramètres de la solution synthétique de Glinet .....   | 70  |
| Tableau III-1 : Teneurs en oxygène ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) mesurées dans le milieu d'enfouissement, octobre 2008, n. d. = non détecté.....  | 88  |
| Tableau III-2 : Caractérisation de l'eau de site, piézomètre 11, mars 2008, concentrations en $\text{mol.L}^{-1}$ ou en $\text{mol.L}^{-1}$ de carbone.....  | 89  |
| Tableau III-3 : Distances interatomiques en Angstroms, mesurées dans chaque cliché de diffraction des électrons et valeurs théoriques, Fe et $\text{FeCO}_3$ d'après les fiches JCPDS.....   | 110 |
| Tableau III-4 : Paramètres modélisés du circuit équivalent pour les échantillons présentant une résistivité intermédiaire.....   | 115 |
| Tableau III-5 : Paramètres modélisés du circuit équivalent pour l'échantillon GL08-17 présentant une résistivité élevée.....   | 116 |
| Tableau III-6 : Schéma récapitulatif de la caractérisation du système de corrosion effectuée sur les clous de Glinet, C = connection avec le métal, L= présence locale.....  | 118 |
| Tableau IV-1 : Résistance du système de corrosion évaluée en milieu aqueux par chronoampérométrie et en milieu mercure par EIS.....  | 126 |
| Tableau IV-2 : Récapitulatif des conditions analytiques des expérimentations en milieu marqué au cuivre.....   | 128 |
| Tableau IV-3 : Synthèse des zones de localisation du cuivre réduit dans la CPD.....  | 142 |
| Tableau IV-4 : Récapitulatif des durées d'immersion en milieu deutéré sur les échantillons ferreux   | 143 |
| Tableau IV-5 : Rapport D/H mesuré en SIMS dans le métal de deux échantillons respectivement non remis en corrosion et remis en corrosion pendant 24 semaines en milieu $\text{D}_2\text{O}$ .....  | 144 |
| Tableau V-1 : Rapports de Pilling-Bedworth calculés pour les phases formées en conditions anoxiques carbonatées .....  | 155 |
| Tableau V-2 : Comparaison des calculs des différentes vitesses de corrosion,  calculs expérimentaux,  calculs à partir de modèles semi-empiriques,  données de la littérature sur des vitesses de corrosion mesurées sur des objets archéologiques du site de Glinet,  données de la littérature sur des vitesses de corrosion en milieu anoxique..... | 159 |
| Tableau V-3 : Températures et temps de chauffe permettant de former une couche de magnétite ou d'oxyde de fer (wüstite, magnétite, hématite) de 10 à 30 $\mu\text{m}$ d'épaisseur [12].....  | 164 |



# **Introduction**



## Introduction

La compréhension des mécanismes de corrosion à très long terme des objets ferreux en milieu enfoui intéresse plusieurs acteurs intervenant dans le génie civil particulièrement pour le secteur énergétique, que ce soit pour la mise en œuvre de conduites dans le domaine du gaz et du pétrole ou le dimensionnement de site de stockage des déchets radioactifs. Elle touche également les domaines de la conservation et de la préservation *in situ* des objets archéologiques. En effet, sur certains sites archéologiques, un nombre important d'objets peut imposer de les conserver dans leur milieu d'enfouissement. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire d'une part, de contrôler les conditions environnementales et d'autre part, de comprendre les mécanismes de corrosion des objets. Or, si les mécanismes ayant lieu en milieu aéré ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières années, il n'en est pas de même lorsque les phénomènes se produisent en milieu anoxique. De plus, ce dernier type d'environnement est fréquent en archéologie et particulièrement sur les sites où la conservation *in situ* a été envisagée.

Par ailleurs, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) envisage de stocker les déchets radioactifs à vie longue en formation géologique profonde. Pour ce faire, une conception multi-barrières du stockage a été introduite. Les conteneurs, surconteneurs et chemisages utilisés dans ce système ont pour rôle de protéger l'homme et l'environnement des radiations émises par les déchets. Ils doivent donc être efficaces sur une période de plusieurs milliers d'années. Les matériaux envisagés à ce jour pour leur conception sont les aciers non ou faiblement alliés. Il est attendu que la période transitoire durant laquelle l'environnement de stockage des déchets est oxydant dure au plus une centaine d'années, alors que la période au cours de laquelle les conditions d'enfouissement sont réductrices soit plurimillénaire. A cette échelle de temps, il est donc admis que les phénomènes de corrosion des surconteneurs seront gouvernés par cette seconde phase de l'enfouissement.

Pour prévoir la dégradation d'un matériau sur des périodes aussi longues, il apparaît indispensable de déterminer leurs mécanismes de corrosion. Afin de centraliser les études effectuées, l'ANDRA a tout d'abord constitué un groupe de travail sur la corrosion. Ce groupe comprend des chercheurs spécialistes en métallurgie, en électrochimie et en radiolyse. Dans l'ensemble des recherches effectuées, certaines visent à obtenir des données sur la corrosion des matériaux en se rapprochant le plus possible des conditions de stockage, d'autres sont axées sur la modélisation, d'autres enfin, ont pour objectif la compréhension de phénomènes spécifiques. Depuis 2006, l'ANDRA a choisi de confier la mise en œuvre scientifique de la thématique Verre/Fer/Argile à un

groupement de laboratoires (GL/VFA). Ce dernier a pour vocation de faire travailler ensemble des laboratoires académiques et industriels.

Dans ce groupement, les études se fondent sur plusieurs approches. D'une part, des extrapolations du comportement à long terme sont effectuées à partir de simulations en laboratoire qui durent entre quelques heures et quelques années. La plupart de ces études reposent essentiellement sur une approche électrochimique. Bien que ces études ne considèrent pas le paramètre « temps long », elles présentent l'avantage de pouvoir prendre en compte l'élévation de la température lors de la vitrification des déchets et de reproduire très fidèlement les conditions de stockage. D'autre part, des modèles de comportement fondés sur des calculs de prévisions sont établis. Ceux-ci sont obtenus à partir de données semi-empiriques et nécessitent une validation. Dans ces deux approches, il est indispensable de disposer de données sur le comportement à très long terme des objets ayant évolué dans des conditions naturelles.

Pour ce faire, l'ANDRA a lancé un programme de recherches sur la corrosion des objets archéologiques enfouis. En effet, ces derniers présentent le double avantage d'avoir évolué en milieu naturel et d'intégrer la notion d'évolution sur une longue période. Ils sont donc considérés comme des analogues de corrosion à très long terme. Cependant, les différences entre les conditions de stockage des déchets radioactifs et celles des objets archéologiques doivent être prises en compte. Elles sont dues au matériau métallique lui-même et au milieu d'enfouissement, et ne permettent pas d'en faire des homologues de corrosion, qui seraient constitués du même matériau que celui envisagé dans le contexte du stockage, corrodé dans un même environnement et sur une période multiséculaire. Les différentes approches apparaissent donc comme complémentaires en vue de proposer des mécanismes de corrosion pertinents vis-à-vis des expérimentations effectuées en laboratoire, des modèles semi-empiriques et des données sur les processus intervenant à très long terme sur les objets archéologiques.

Dans d'autres pays, tels que la Suède ou la Suisse, l'utilisation des objets archéologiques en tant qu'analogues de corrosion est une approche dont l'ampleur se développe. En 1995, les premières études à la frontière entre les domaines de la conservation/restauration et du stockage de déchets radioactifs ont vu le jour grâce aux travaux de Miller [1]. En France, les thèses de Pons [2] et de Neff [3] ont permis d'ouvrir la voie vers l'étude des analogues archéologiques dans le contexte du stockage des déchets radioactifs. Leurs travaux se sont fondés sur une étude électrochimique des couches de produits de corrosion formées sur les objets archéologiques pour Pons, et une approche axée sur le calcul des solubilités des espèces pour Neff. Cependant, dans ces travaux, les objets archéologiques étudiés ne provenaient pas d'environnement anoxique et présentaient des faciès représentatifs de corrosion en milieu aéré. Depuis plusieurs années, le Laboratoire d'étude des Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA) du Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les

Matériaux (SIS2M, anciennement Laboratoire Pierre Süe et Service de Chimie Moléculaire) a montré que les échantillons, historiques ou archéologiques, ne servaient pas uniquement d'outil permettant la validation des modèles proposés, mais également d'outil de recherche à part entière, pour l'élucidation des mécanismes de corrosion à long terme. La méthodologie développée s'appuie d'une part, sur des techniques microfaisceaux de caractérisation adaptées à l'étude de systèmes complexes et d'autre part, sur des traceurs de réactions lors d'expérimentation de remise en corrosion des systèmes archéologiques.

Cette étude s'inscrit dans la suite des travaux effectués sur les analogues archéologiques en ciblant les recherches sur le comportement des objets en milieu anoxique et saturé en eau. C'est dans cette optique qu'ont été lancés les travaux sur « **Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique** ». L'objectif de cette étude est d'identifier les mécanismes de corrosion du fer ayant lieu dans des milieux anoxiques en couplant une caractérisation fine du système de corrosion et une étude de ses propriétés chimiques et électrochimiques à l'aide de marqueurs de réactions.

Ce mémoire s'articulera autour de cinq chapitres. Dans le premier, nous présenterons l'état des connaissances sur la corrosion du fer en milieu anoxique et saturé en eau. Nous nous intéresserons plus précisément à la corrosion des objets archéologiques, intégrant la notion de corrosion sur le très long terme. En outre, les études en laboratoire effectuées en milieu anoxique ne prenant pas en compte la notion de très long terme mais permettant de proposer des mécanismes de corrosion seront également présentées. Les limites de ces différentes approches permettront de définir le besoin qui a amené à conduire cette étude.

Dans le deuxième chapitre seront exposés la démarche expérimentale mise en place pour répondre aux questions suscitées par le sujet, le corpus d'échantillons analysés, ainsi que les techniques analytiques employées. L'accent sera mis sur le couplage des techniques analytiques microfaisceau permettant une caractérisation fine de systèmes de corrosion complexes et hétérogènes, et des expérimentations de remise en corrosion pour étudier les sites réactifs dans la couche de produits de corrosion. La complémentarité de ces méthodes d'analyse sera mise en exergue.

Les résultats de la caractérisation du système seront présentés dans le troisième chapitre. Ils seront axés sur les différentes parties du système de corrosion, du milieu d'enfouissement à l'objet. Par ailleurs, une étude macroscopique de la conductivité du système de corrosion identifiée sur les objets sera proposée.



Dans le quatrième chapitre seront présentées les données concernant l'étude des propriétés des couches de produits de corrosion, et notamment leur comportement lors du processus cathodique. Le comportement électrochimique cathodique de la couche sera étudié. En outre, une attention particulière portera sur l'utilisation de remise en corrosion en milieu marqué, permettant de déterminer la localisation des sites de réaction à l'intérieur de la couche.

Toutes ces données feront l'objet de la discussion du dernier chapitre. Elle sera axée autour de trois thèmes. Premièrement, la vitesse de corrosion sera évaluée à partir des observations et expérimentations menées sur les objets. Ensuite, la stabilité des phases présentes dans le système de corrosion par rapport aux prévisions thermodynamiques sera discutée. Et enfin, l'ensemble des résultats sera combiné afin de proposer des mécanismes de corrosion à très long terme du fer dans les sols anoxiques et saturés en eau.

# **Chapitre 1**

## **Synthèse bibliographique**



## **I. Synthèse bibliographique**

L'objectif de ce chapitre est de poser la problématique de ce sujet de recherche en examinant les travaux publiés dans le domaine d'intérêt. Pour cela, il s'appuie tant sur des études réalisées pour le dimensionnement des conteneurs de stockage des déchets radioactifs, que sur des études de laboratoire destinées à comprendre les mécanismes de corrosion du fer. Nous avons choisi d'articuler cette synthèse bibliographique en cinq axes. Dans un premier temps, le contexte et les enjeux de l'étude seront définis. Le deuxième volet sera consacré à une présentation des concepts généraux de la corrosion en milieu aqueux. Les phases pouvant être formées lors des processus de corrosion, ainsi que leurs principales propriétés seront notamment répertoriées. Le troisième volet sera axé sur la caractérisation des phases formées lors de la corrosion anoxique dans les sols. Nous traiterons d'abord des études effectuées sur la corrosion d'objets archéologiques ferreux enfouis. Dans un second temps, seront présentés les travaux réalisés en laboratoire sur la corrosion aqueuse en milieu anoxique. Le quatrième volet de ce chapitre abordera la présentation des hypothèses de mécanismes de corrosion en milieu anoxique, fondées sur des recherches effectuées en laboratoire. Pour conclure, la problématique de l'étude sera dégagée et ses objectifs seront présentés.

### **I.1. Contexte de l'étude**

L'étude de la corrosion des objets archéologiques en milieu anoxique se positionne à la frontière entre deux domaines bien distincts que sont la conservation du patrimoine historique et la gestion des déchets radioactifs. Ces deux domaines seront donc présentés dans ce paragraphe.

#### **I.1.1. La conservation in situ d'objets archéologiques**

Sur certains sites archéologiques, le nombre très important d'objets a mené à développer le concept de conservation *in situ*, *i. e.* à conserver les objets dans leur milieu d'enfouissement [4]. Pour ce faire, il apparaît nécessaire de caractériser dans un premier temps le milieu afin d'identifier le type de corrosion susceptible de s'y produire [5]. La plupart de ces études sont effectuées en milieu marin [6]. Cependant, sur certains sites de conservation *in situ*, les conditions environnementales sont des sols anoxiques, pour lesquels le processus de corrosion y est supposé lent [5, 7]. La compréhension des mécanismes d'altération des objets apparaît donc comme indispensable afin de déterminer la sûreté de ce type de préservation du patrimoine historique. De plus, la présence sur certains sites d'objets archéologiques ferreux a conduit à s'interroger sur les processus de corrosion ayant lieu en

milieu anoxique enfoui [8-11].

### **I.1.2. Le stockage des déchets radioactifs [12, 13]**

La gestion des déchets radioactifs est un des défis de l'industrie nucléaire. Particulièrement, ceux de haute et moyenne activité à vie longue émettent des rayonnements ionisants pendant des durées pluriséculaires ou plurimillénaires [14]. L'une des voies de gestion envisagées dans certains pays dont la France, est leur stockage en couche géologique profonde, conçu pour retarder le relâchement et la migration des radioéléments sur une échelle de temps compatible avec leur période de décroissance.

La loi n°91-1381 du 30 décembre 1991, appelée également loi Bataille, du nom de son rapporteur, a fixé les grandes orientations relatives aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs de haute activité ou à vie longue, qui sont, par leur nature, les plus complexes à gérer. Elle prévoit que des recherches soient conduites selon trois axes, de manière à disposer de l'ensemble des données scientifiques nécessaires à une prise de décision.

- Axe 1 : la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue

Cet axe concerne l'étude de la possibilité de réduire la nocivité de ces déchets, en séparant les éléments les plus toxiques et en les transformant en éléments radioactifs de plus faible activité ou de durée de vie plus courte, et par conséquent, plus simples à maintenir en milieu confiné.

- Axe 2 : les possibilités de stockage dans les formations géologiques profondes

Cet axe de recherche concerne la démonstration de l'aptitude géologique de ces formations à stocker, dans des conditions de sûreté optimales, les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue.

- Axe 3 : l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface

Contrairement au stockage, l'entreposage est une étape provisoire, offrant une solution d'attente pour stocker les déchets en sécurité sur une durée qui fait l'objet de recherches (à l'échelle de quelques dizaines, voire centaines d'années), notamment dans la perspective de progrès scientifiques majeurs.

Après quinze ans de recherche organisée par la loi Bataille, la solution de référence pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité et de moyenne activité à vie longue est le stockage

géologique. Cette solution reste débattue du point de vue technique (notamment la sûreté du concept par rapport à un entreposage) et politique (processus décisionnel, choix du site pour l'éventuel centre de stockage). La loi du 28 juin 2006 prévoit que le projet soit soumis au Parlement en 2015 et, sous réserve de son acceptation, l'ouverture du centre de stockage aurait lieu en 2025. Dans cette optique, des recherches sont menées sur le système de stockage en formation géologique profonde.

### **I.1.3. Le système de stockage [15]**

L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et son environnement de toute émission de rayonnement ou dissémination de matières radioactives. Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité contenue. Pour cela, le concept de référence proposé dans le Dossier 2005 pour les alvéoles de déchets est constitué, d'un colis primaire (contenant la matrice de verre dans un conteneur en acier inoxydable) disposé dans un surconteneur étanche en acier non allié, lui-même introduit dans un chemisage en acier non allié directement au contact de l'argilite. Les alvéoles sont des tunnels borgnes de 70 cm de diamètre et de 40 m de long dont le scellement est assuré par un bouchon en bentonite s'appuyant sur un massif en béton (Figure I-1) [16].

Une alvéole de déchets radioactifs à vie longue ou à haute activité est donc constituée schématiquement de 3 familles de matériaux :

- du verre (matrice de confinement des radioéléments),
- du fer (acier inoxydable du conteneur primaire et acier non allié du surconteneur et du chemisage),
- de l'argilite en paroi d'alvéole au contact du chemisage.

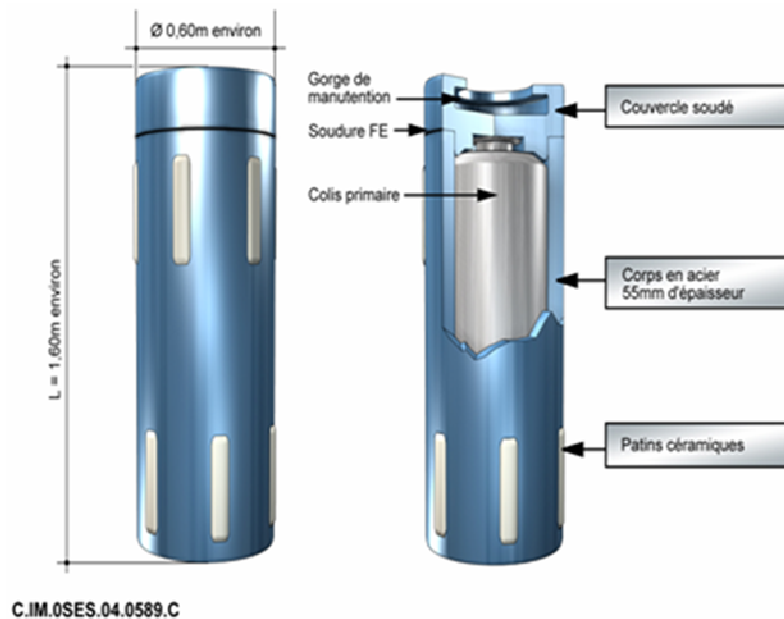


Figure I-1 : Système envisagé pour le stockage de déchets radioactifs

#### I.1.4. Le choix des matériaux métalliques [15]

Les matériaux métalliques ferreux figurent parmi l'ensemble des matériaux de stockage exogènes au milieu géologique. Ils constituent les conteneurs des colis de déchets usés, les surconteneurs des colis de déchets vitrifiés ainsi que le chemisage. La corrosion est le principal processus de dégradation des métaux attendu lors du stockage. Selon les sollicitations physico-chimiques subies, le choix des matériaux est spécifique à chacun des composants. Dans ce contexte, deux catégories ont été retenues, les matériaux passivables pour le conteneur, et les matériaux non ou faiblement alliés pour les surconteneurs et le chemisage [17].

##### a) Les matériaux passivables, les aciers inoxydables [15]

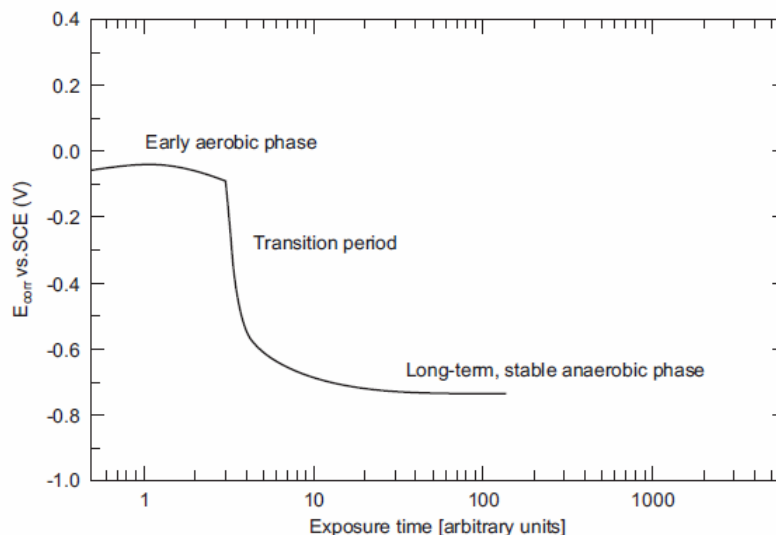
La corrosion de ce type de matériau ferreux se traduit par la création d'une couche barrière nanométrique dite couche passive, qui se renouvelle en permanence et protège le métal sain. Le principal intérêt de ce dernier est sa faible vitesse de corrosion comprise entre 0,1 et 0,01 micromètres par an selon les conditions environnementales. Toutefois, ce type de matériau est sensible à la corrosion localisée et plus particulièrement à la piqûration, dans le cas où la couche passive se trouve localement détruite. Le processus de corrosion localisée est essentiellement lié à la présence d'oxygène dans l'eau. Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, le milieu est de type réducteur et la plupart des matériaux ne subissent pas ce type de corrosion.

**b) Les aciers non ou faiblement alliés [15]**

Bien que la corrosion localisée puisse être observée lors des périodes durant lesquelles l'oxygène est encore présent, la corrosion de ce type d'aciers se fait principalement sous forme généralisée à moyen et long terme. En outre, ces aciers sont tolérants vis-à-vis de la chimie de l'eau, de sorte qu'ils exigent un niveau de contrôle moindre sur les conditions d'environnement chimique. Les produits de corrosion susceptibles de se développer sur ces aciers en milieu saturé en eau seront présentés dans le paragraphe I.2.

**I.1.5. Evolution des conditions d'enfouissement**

Le premier stade de la corrosion, suite à la mise en place du colis de déchets correspond à une période oxydante et sèche (Figure I-2). D'après le rapport NAGRA paru en 2008 [18], cette phase transitoire devrait durer moins de 100 ans. Peu à peu, l'oxygène résiduel est consommé par une activité microbiologique et par la corrosion des métaux, ce qui induit une évolution du milieu géologique vers des conditions réductrices. Le système devient alors confiné, anoxique et saturé en eau. Bien que les processus intervenant pendant les premiers stades de corrosion ne puissent être considérés comme négligeables, l'hypothèse est émise que leur effet sera moins important que celui résultant de la corrosion en milieu anoxique [19].

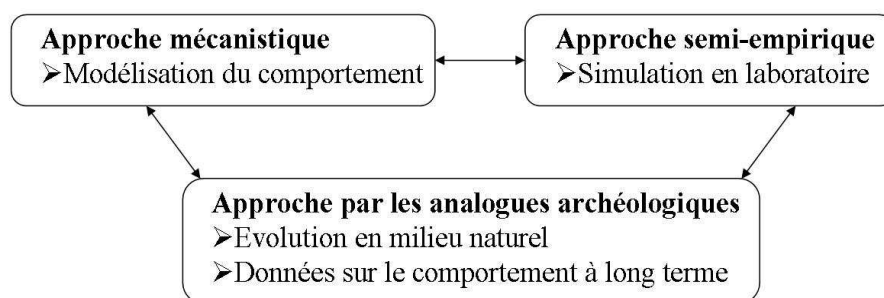


**Figure I-2 : Evolution des conditions d'enfouissement en fonction du temps [18]**



### I.1.6. Etude phénoménologique et prévision

Comme le système multi-barrières doit être étanche sur une période multimillénaire, son évolution au cours du temps est examinée. Notamment une partie des études est consacrée à l'évolution de l'interface fer/argile sur de longues périodes [15, 20]. Pour cela, plusieurs approches complémentaires sont utilisées (Figure I-3). D'une part, l'approche mécanistique se fonde sur une description phénoménologique de la corrosion et fait intervenir les différents mécanismes influençant son processus. Et d'autre part, des modèles semi-empiriques sont fondés sur des expériences de simulation de corrosion et de vieillissement accéléré en laboratoire. Il est cependant difficile d'apprécier leur fiabilité vis-à-vis des conditions d'enfouissement à longue échéance. Dans les deux types d'approches, il est indispensable de disposer de données sur l'altération à long terme afin de valider les modèles proposés. Pour cela, le seul moyen d'obtenir un retour d'expérience sur l'évolution en milieu naturel est d'étudier des analogues archéologiques de la corrosion sur le très long terme. Pour ce faire, des corpus d'objets sont soigneusement sélectionnés. Cette approche fondée sur l'étude des objets archéologiques a été développée dans plusieurs pays dont la France [21]. En Suède, la SKB a publié un rapport bibliographique sur l'utilisation des analogues pour l'étude de l'expansion volumique due à la corrosion du fer. En Suisse, la NAGRA reprend une synthèse bibliographique des études effectuées sur la corrosion en milieu anoxique [18]; dans ce rapport, les mesures de vitesses de corrosion à partir d'objets archéologiques constituent l'une des approches proposées. Le centre d'étude nucléaire japonais, quant à lui, a effectué une revue bibliographique des études portant sur les objets archéologiques afin de mettre en place une méthode de prélèvement adaptée à la mesure de vitesse de corrosion [22].



**Figure I-3 : Complémentarité des approches de la corrosion des métaux dans le contexte du stockage de déchets radioactifs**

Afin de valider l'utilisation des objets archéologiques en tant qu'analogues de corrosion, leur utilisation doit être considérée avec précaution pour des raisons inhérentes au matériau et à son environnement [3] :

a) Le substrat métallique

Le substrat métallique des matériaux anciens peut être différent de celui des matériaux contemporains de part sa grande hétérogénéité. Celle-ci provient essentiellement de la phase d'élaboration [23]. Comme le montrent les résultats de précédentes thèses sur les analogues archéologiques [24, 25], l'hétérogénéité du substrat peut se traduire par la présence d'inclusions non métalliques, d'éléments mineurs tels que le phosphore et par la répartition hétérogène du carbone dans le métal. Il semble cependant que ces différences par rapport aux matériaux contemporains ne soient pas un paramètre déterminant sur le type de faciès de corrosion formé. En effet, en milieu oxydant, la mise en regard du substrat métallique et de la couche de produits de corrosion effectuée par Neff [3] et Véga [26] ne permet pas d'identifier de différence notable due à la nature de ce substrat. L'influence de la composition des alliages étudiés est négligeable, et celle de leur structure n'intervient qu'au niveau de l'interface métallique dans la formation d'avancées locales de corrosion.

c) Les conditions environnementales

Dans la première phase du stockage, les colis de déchets seront amenés à une température de 90°C, ce qui n'est pas le cas des objets archéologiques dont la température d'enfouissement est proche, voire inférieure à 25°C. En outre, le milieu d'enfouissement diffère de l'argilite envisagée pour le stockage. Enfin, les objets archéologiques ne sont pas exposés à des rayonnements radioactifs comme ce sera le cas des métaux utilisés pour le stockage.

Malgré les différences liées au matériau et au milieu, les analogues constituent les seuls échantillons intégrant la notion d'altération à long terme. En couplant les différentes approches sur la corrosion des alliages ferreux, les mécanismes de corrosion peuvent être appréhendés. En effet, les études menées en laboratoire permettent de tenir compte de l'influence de la température et de synthétiser un milieu proche de celui de stockage. Les expérimentations sur des objets ferreux ayant évolué en milieu synthétique contrôlé pendant des périodes courtes, associées à celles sur des objets archéologiques ayant évolué sur des périodes pluriséculaires en milieu naturel permettent alors de valider les prévisions d'altération.

## **I.2. La corrosion du fer en milieu aqueux**

### **I.2.1. Réactions électrochimiques**

En conditions anoxiques et saturées en eau, la corrosion du fer se traduit par les deux réactions simultanées d'oxydo-réduction ci après :

- la réaction anodique ou réaction d'oxydation du fer métallique (I-1), conduisant à la production d'électrons à l'interface entre le métal et la couche de produits de corrosion :



- la réaction cathodique ou réaction de réduction, lors de laquelle les électrons produits par la réaction anodique sont consommés. Dans le cas de la corrosion en milieu anoxique, le couple redox entrant en jeu est le couple  $H_2O / H_2$ . Les demi-équations suivantes peuvent alors être respectivement considérées selon que le milieu de corrosion est acide (I-2) ou basique (I-3) :



Les réactions anodiques et cathodiques impliquent des transferts de charges entre un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (la solution aqueuse). En conditions anoxiques, la corrosion du fer dans l'eau donne l'équation bilan suivante (I-4) :



Cette réaction globale simplifiée peut être influencée par les facteurs environnementaux. En effet, l'hydroxyde ferreux théorique  $Fe(OH)_2$  n'est que rarement observé. D'une part, la température, et d'autre part, la présence d'espèces solubles dans l'électrolyte peuvent influencer la nature des phases formées. D'après Heuer et Stubbins qui étudient la corrosion du fer dans le contexte de l'industrie pétrolière [27], en milieu carbonaté, la réaction cathodique peut être divisée en trois étapes, comprenant la réduction de l'acide carbonique en ions bicarbonate (I-5), la réduction des ions bicarbonate en ions carbonate (I-6) et la réduction de l'hydrogène (I-7) :

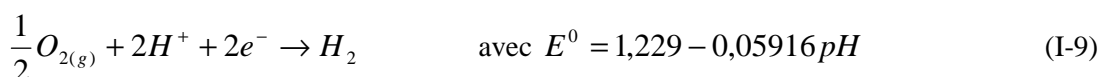
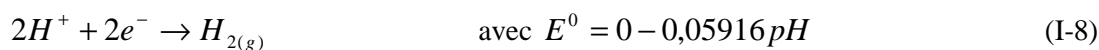


### I.2.2. Approche thermodynamique [28]

Afin de comprendre et prévoir, pour un système chimique prédéfini, les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du métal en fonction du pH et du potentiel redox, les diagrammes d'équilibres potentiel-pH (dits de Pourbaix) sont utilisés. Ils permettent de représenter

graphiquement des relations thermodynamiques calculées à partir des enthalpies libres de formation existant entre les composants du système métal-eau. Dans cette représentation, le potentiel, exprimé par rapport à l'électrode standard à hydrogène est porté sur l'axe des ordonnées, et le pH sur celui des abscisses. Les équilibres sont calculés pour une température standard de 25°C.

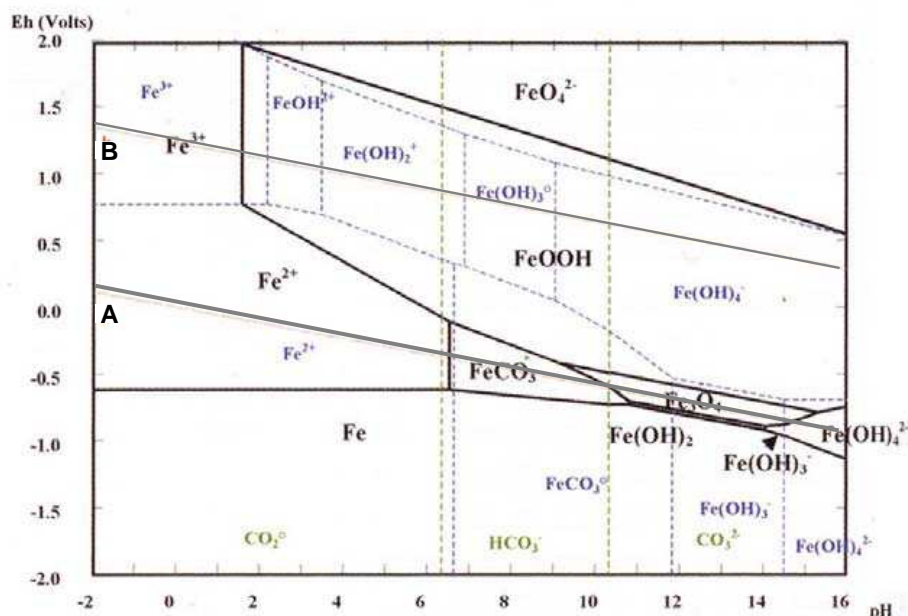
Sur ce diagramme, le domaine de stabilité de l'eau est également reporté. Il est situé entre les droites de réduction de  $H^+$  en  $H_2$  et d'oxydation d' $O_2$  en  $H_2O$  selon les équations ((I-8) et (I-9)) :



La Figure I-4 présente le diagramme de Pourbaix obtenu par Chivot [28] en modélisant un système Fe-C-H<sub>2</sub>O dans lequel C correspond à la présence de carbonates. Le formalisme adopté est conforme à celui mis en place par Pourbaix [29] :

- Les limites du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau sont représentées par deux droites en trait clair (A et B),
- Les limites du domaine de stabilité des corps solides sont représentées par des lignes continues,
- Les limites du domaine de prédominance des espèces dissoutes sont représentées par des lignes en pointillés.

Sur ce diagramme, il est visible que la solubilité du fer augmente avec l'acidité du milieu. L'ion ferrique notamment, n'est présent qu'en conditions oxydantes ( $E_h > 0,77$  V/ESH) et acides ( $pH < 2$ ). Le domaine de stabilité de l'ion ferreux est plus étendu et cette espèce est présente dans un environnement plus réducteur ( $E_h < 0,77$  V/ESH).



**Figure I-4 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Fe-C-H<sub>2</sub>O pour des concentrations totales de fer dissout de 10<sup>-5</sup>M et de carbonate 10<sup>-2</sup>M, [28]**

Dans la construction de diagrammes potentiel-pH, les domaines de prédominance de toutes les espèces peuvent varier selon les phases solides considérées. En outre, il est nécessaire de fixer les concentrations des espèces aqueuses pouvant jouer un rôle dans la précipitation des phases solides, *i.e.* la teneur en fer dissout, mais également celles en espèces complexantes, telles que les ions carbonate ou les acides organiques. Ainsi, une bonne connaissance du milieu de corrosion permet d'affiner les domaines de prédominance des espèces. Dans une telle représentation, des informations sont obtenues sur la stabilité des solides précipités et des espèces en solution dans le cas où la réaction de corrosion se produit. En revanche, elle ne permet pas de déterminer la cinétique d'une réaction. Cette approche doit donc être complétée et validée par des observations expérimentales.

### I.2.3. Nature des phases formées lors de la corrosion du fer

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs comme il l'a été décrit précédemment, et plus généralement, lors de l'enfouissement d'un objet, le premier stade correspond à une phase transitoire durant laquelle le milieu d'enfouissement est oxydant. Il a donc semblé pertinent de présenter brièvement les produits de corrosion pouvant se former au cours du processus de corrosion, tant en milieu réducteur qu'en milieu oxydant.

La corrosion du fer métallique induit la formation de fer à l'état (II) ou (III), le Fe<sup>(II)</sup> étant rencontré essentiellement dans les mécanismes de corrosion en milieu anoxique, et le Fe<sup>(III)</sup>, en milieu aéré. Par ailleurs, dans le contexte de la corrosion, la conductivité des phases est une propriété qui doit être étudiée, puisqu'elle peut influencer le transport des électrons. Cette donnée est discutée à partir de

la résistivité électrique  $\rho=1/\sigma$ , exprimée en  $\Omega\cdot\text{cm}$ . L'ensemble des informations obtenues pour chacune des phases est compilé dans le Tableau I-1. Afin de présenter les produits de corrosion du fer, nous avons choisi de les diviser en quatre catégories, selon leur composition chimique.

a) Les oxydes de fer

Nous présenterons ici les oxydes de fer qui contiennent uniquement du fer et de l'oxygène. Parmi ces phases, nous retrouvons deux composés polymorphes : l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ces deux phases sont des composés contenant du fer sous sa valence (III) et présentant des propriétés semi-conductrices [30]. La magnétite est un composé mixte contenant à la fois du  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  sous forme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et qui peut tolérer de faibles écarts à la composition stœchiométrique. Cette phase est également semi-conductrice et présente une résistivité encore faible, quoique trois à quatre fois supérieure à celle du fer métallique [30]. Celle-ci est due à la possibilité de transfert électronique entre les  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  [31]. La wüstite quant à elle, est un composé contenant du  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  sous forme de  $\text{FeO}$  et se formant à des températures supérieures à  $570^\circ\text{C}$ .

Notons que dans le contexte d'une oxydation sèche à haute température, au dessus de  $570^\circ\text{C}$  [32], les phases formées consistent en un mélange d'oxydes de fer, composé de wüstite, de magnétite et d'hématite, du substrat métallique vers l'extérieur. Le faciès final dépend des conditions de refroidissement du système.

b) Les hydroxydes de fer

Deux types d'hydroxydes sont connus : l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [33]. L'hydroxyde ferreux est instable en milieu aéré et correspond plutôt à un intermédiaire réactionnel. La résistivité des hydroxydes de fer est peu connue. Toute expérimentation sur la conductivité de l'hydroxyde ferreux est notamment rendue difficile en raison de son instabilité à l'air. Selon Stratmann, cette phase peut être considérée comme étant conductrice sans pour autant que l'auteur ne précise de valeur [34].

c) Les oxy-hydroxydes de fer

Il existe quatre principaux types d'oxy-hydroxydes de fer polymorphes, la goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$ , la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  et la feroxyhyte  $\delta\text{-FeOOH}$ . Ils possèdent tous du fer à un degré d'oxydation (III). Par ailleurs, des phases désordonnées de type ferrihydrite sont également à classer parmi les oxy-hydroxydes. La structure de cette dernière n'est pas clairement établie, mais on lui attribue généralement la formule  $\text{Fe}_5\text{HO}_8, 9\text{H}_2\text{O}$ . La goethite, la lépidocrocite ou la ferrihydrite ont

des résistivités très élevées, de 10 à 12 ordres de grandeur supérieures à celle du fer, et peuvent être considérés comme des isolants électriques [30].

En outre, des intermédiaires réactionnels non stables et contenant du fer à l'état  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  ont été mis en évidence dans de nombreux travaux : les rouilles vertes [35-42]. Ces structures sont mal cristallisées et leurs formules chimiques générales varient selon la composition du milieu électrolytique : elles peuvent s'associer avec des cations pour former des composés carbonatés, sulfatés ou chlorés. L'association de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  confèrent à ces phases des propriétés de conduction électronique [40].

#### d) Les carbonates et les sulfures de fer

En milieu carbonaté, les ions carbonate dissous ont tendance à s'associer avec le fer pour produire des composés de fer carbonatés. En milieu réducteur, la sidérite de formule  $\text{FeCO}_3$  peut être formée par précipitation de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  avec des espèces alcalines [27, 43]. Cette phase, présente en quantité importante en milieu naturel a une structure proche de celle de la calcite [44]. Dans de nombreuses études, la sidérite est considérée comme isolante [8, 45] bien qu'il soit difficile de trouver des valeurs de résistivité. Cela est particulièrement vrai lorsqu'elle est formée par corrosion du fer métallique. La valeur de la résistivité présentée dans le Tableau I-1 correspond à celle d'une sidérite formée par corrosion localisée sur un acier au carbone [46]. Dans cette étude, la conductivité de la sidérite est augmentée par la présence de carbure de fer  $\text{Fe}_3\text{C}$  ; il s'agit donc d'une valeur correspondant au mélange de ces deux phases. Un autre type de carbonate de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  a également été identifié dans certaines études ; il s'agit d'un hydroxycarbonate de formule  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  [47-51] également nommé chukanovite dans certains travaux. Cette phase moins étudiée que la sidérite a été mise en évidence dans la structure de certaines météorites [52] et dans une étude sur la réduction bactérienne de rouille verte carbonatée [53] ou de magnétite [54]. Il n'existe que peu de données sur les propriétés de la chukanovite, et notamment sa résistivité ne semble jamais avoir été étudiée. Les données thermodynamiques de cette phase sont également inconnues.

En milieu contenant du soufre, les espèces soufrées peuvent se recombiner avec le fer aqueux pour former différentes espèces. La chimie du fer en milieu soufré étant complexe et les phases formées étant très réactives [55], nous présenterons ici les plus courantes sans tenir compte de leur hydratation et des nombreux intermédiaires existants. En milieu réducteur, de la pyrite  $\text{FeS}_2$  [56] ou de la mackinawite  $\text{FeS}$  [57, 58] peuvent être formées par association des ions sulfure avec du  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ . La résistivité de ces phases a pu être testée et a montré qu'elles présentaient des bonnes propriétés de conduction électronique.

**Tableau I-1 : Principales propriétés des composés oxydés du fer**

| Phase              | Formule chimique                      | Degré d'oxydation                 | Densité     | Résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$ | Références |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------------------------------|------------|
| Fer                | Fe                                    | $\text{Fe}^0$                     | 7,9         | $1,04 \cdot 10^{-7}$                 | [59]       |
| Goethite           | $\alpha\text{-FeOOH}$                 | $\text{Fe}^{3+}$                  | 4,30        | $1 \cdot 10^7$                       | [59]       |
| Akaganéite         | $\beta\text{-FeOOH}$                  | $\text{Fe}^{3+}$                  | 3,56        | -                                    | [59]       |
| Lépidocrocite      | $\gamma\text{-FeOOH}$                 | $\text{Fe}^{3+}$                  | 3           | $3 \cdot 10^5$                       | [59]       |
| Feroxyhyte         | $\delta\text{-FeOOH}$                 | $\text{Fe}^{3+}$                  | 3,95 – 4,2  | -                                    | [59]       |
| Ferrihydrite       | $\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$   | $\text{Fe}^{3+}$                  | 3           | -                                    | [59]       |
| Hydroxyde ferreux  | $\text{Fe}(\text{OH})_2$              | $\text{Fe}^{2+}$                  | 3,40        | Conducteur                           | [34]       |
| Hydroxyde ferrique | $\text{Fe}(\text{OH})_3$              | $\text{Fe}^{3+}$                  | -           | -                                    | [59]       |
| Rouille verte (I)  | $\text{Fe}_3\text{O}_x(\text{OH})_y$  | $2\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ | -           | $8 - 12 \cdot 10^{-3}$               | [40]       |
| Rouille verte (II) | $\text{Fe}_3\text{O}_x(\text{OH})_y$  | $2\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ | -           | -                                    | [59]       |
| Hématite           | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$        | $\text{Fe}^{3+}$                  | 5,18 – 5,30 | $6,2 \cdot 10^2$                     | [59, 60]   |
| Magnétite          | $\text{Fe}_3\text{O}_4$               | $2\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ | 5,17 – 5,19 | $5,62 \cdot 10^{-3}$                 | [59, 61]   |
| Maghémite          | $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$         | $\text{Fe}^{3+}$                  | 4,87 – 4,9  | $5 \cdot 10^{-1}$                    | [59]       |
| Wüstite            | $\text{FeO}$                          | $\text{Fe}^{2+}$                  | 5,8         | Conducteur                           | [62]       |
| Sidérite           | $\text{FeCO}_3$                       | $\text{Fe}^{2+}$                  | 3,5 – 4     | $7 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^5$        | [46]       |
| Chukanovite        | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | $\text{Fe}^{2+}$                  | 3,6         | -                                    | [47]       |
| Mackinawite        | $\text{FeS}$                          | $\text{Fe}^{2+}$                  | 4,17        | Conducteur                           | [63]       |
| Pyrite             | $\text{FeS}_2$                        | $\text{Fe}^{2+}$                  | 4,95 – 5,10 | Environ $5 \cdot 10^{-1}$            | [64]       |



### **I.3. Systèmes formés dans les sols anoxiques**

#### **I.3.1. La corrosion des objets archéologiques ferreux**

Dans cette partie, sont présentés les travaux menés sur des objets archéologiques ferreux dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, mais également de la conservation et de la restauration de ces objets anciens. Etant donné que peu d'études traitent du cas spécifique de la corrosion en milieu anoxique à très long terme, il a été choisi de présenter celles portant sur un large corpus d'objets. Celles-ci semblent les plus pertinentes en vue, d'une part de définir une terminologie pour la description des faciès et, d'autre part, de déterminer une méthodologie qui pourra être utilisée dans le contexte de notre étude.

##### a) Terminologie

Les terminologies employées pour décrire les produits de corrosion varient en fonction des domaines d'études. Dans celui de la conservation/restauration, la notion de surface originelle est souvent invoquée [65]. D'après Bertholon, le but de la restauration d'un objet archéologique est de retrouver la surface de cet objet au moment de son abandon. Cette surface est appelée surface originelle et correspond à la limite entre le métal appartenant à l'objet et le milieu au moment de son enfouissement. Pendant le processus de corrosion, l'expansion volumique des phases formées induit une déformation et un déplacement de la surface originelle qui ne correspond plus alors à celle du métal au moment de l'enfouissement.

Dans les travaux de Neff [66], une terminologie spécifique à la caractérisation du système de corrosion selon une coupe transversale et adaptée à l'étude de fers anciens non ou faiblement alliés corrodés dans les sols, est mise en place [24]. Le système de corrosion contient quatre parties (Figure I-5). Dans le substrat métallique non corrodé, peuvent être présentes des inclusions en fonction de la nature du travail du métal. La couche de produits de corrosion en contact avec le métal est appelée Couche de Produits Denses (CPD). Elle contient des phases formées par la corrosion du métal ainsi que des éléments caractéristiques du substrat, qui ne se sont pas altérés aussi vite que le métal, comme les inclusions. Celles-ci correspondent donc à des marqueurs internes. La partie suivante contient des éléments du sol comme des grains de quartz, appelés marqueurs externes, et montre également une concentration élevée en fer due à sa migration et précipitation lors du processus de corrosion. Cette zone est nommée Milieu Transformé (MT) et présente une grande hétérogénéité d'un point de vue macroscopique et microscopique. La dernière partie correspond au sol, qui *a priori* n'a subi aucune influence de l'objet.

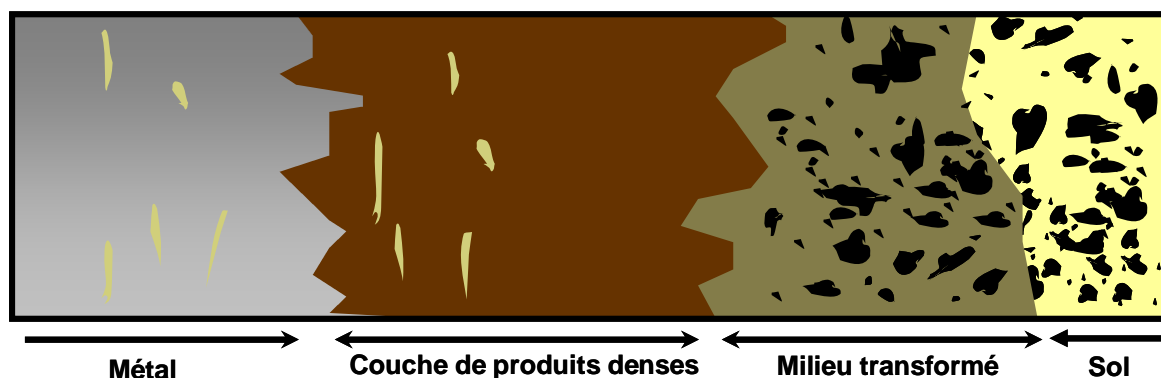


Figure I-5 : Terminologie appliquée par Neff [24] pour une section transversale de système de corrosion formé en milieu enfoui

#### b) Etudes menées sur la corrosion des objets archéologiques ferreux

Les données relatives aux études concernant la corrosion des objets archéologiques dans les sols, présentées dans cette partie sont résumées dans le Tableau I-2. De plus, les techniques d'analyses ainsi que les épaisseurs des CPD ont également été répertoriées.

- Influence du milieu d'enfouissement

Comme il l'a été défini dans la partie présentant le cadre du stockage de déchets radioactifs, la corrosion du fer dans les sols est dépendante du milieu d'enfouissement dans lequel l'objet a évolué. Dans ce contexte, il est nécessaire d'établir un état des lieux des conditions *in situ*.

Un sol est l'objet de multiples interactions entre des composants minéraux naturels et un environnement climatique en constante évolution, ce qui rend les processus de corrosion dans de tels milieux d'autant plus difficiles à interpréter. Dans ses travaux, Robbiola [67] passe en revue les paramètres du sol influençant la corrosion des objets. Parmi ceux-ci, il apparaît que la nature des gaz et leur possibilité d'accès sont des facteurs importants puisque certains, comme l'oxygène ou le dioxyde de carbone interviennent directement dans le processus de corrosion. Par ailleurs, l'accès à l'eau détermine si le type de corrosion est sec, insaturé ou saturé. Il est également nécessaire de caractériser finement la composition de l'eau de site dans le cas d'un processus de corrosion en phase aqueuse puisque celle-ci est directement impliquée dans la formation des produits de corrosion, au moins pour les premiers stades. Cependant, en raison du caractère hétérogène du milieu, la caractérisation d'un sol reste un paramètre difficile à évaluer.

- Etudes menées sur la corrosion des objets enfouis en milieu aéré :

Trois principales études ont abordé la corrosion à très long terme d'objets en fer à l'aide d'analogues archéologiques dans le cadre du stockage des déchets radioactifs, en procédant à une caractérisation fine du système de corrosion. Cette description s'appuie sur l'utilisation de techniques microfaisceaux, telle que la microspectroscopie Raman associée à une caractérisation électrochimique du système pour la première étude effectuée par Pons [68], et associée à la microdiffraction sous rayonnement synchrotron pour les deuxième et troisième études réalisées par Neff et Véga [3, 26].

Pons a effectué un travail précurseur sur les analogues archéologiques en étudiant onze objets dont sept proviennent d'un site de la première guerre mondiale, deux d'un site gallo-romain et deux d'un site mérovingien [2]. Les travaux de Neff [69] et Véga [26] portent sur cinquante objets, ayant des compositions et des structures similaires, et prélevés en motte sur cinq sites archéologiques différents datés du 2<sup>ème</sup> au 16<sup>ème</sup> siècle. La matrice métallique de ces objets correspond à des fers ou des aciers non ou faiblement alliés corrodés en milieu argileux. Dans les travaux de Pons et sur une partie des objets analysés dans ceux de Neff et Véga, la matrice de produits de corrosion est principalement composée de goethite. En outre, les auteurs ont mis en évidence la présence de fins liserés d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer dont l'épaisseur n'excède pas la dizaine de micromètres. Ceux-ci contiennent de la goethite, de la magnétite, ainsi que de la maghémite. Des composés carbonatés ont également été mis en évidence sous forme de strates principalement composées de calcite et de sidérite. Sur certains objets étudiés par Véga [70], l'utilisation de l'oxygène-18 en tant que marqueur de la réaction de corrosion en milieu contenant de l'oxygène a permis de localiser les zones de réaction à l'interface entre le métal et la CPD. Neff [3, 71], quant à elle, a développé une méthodologie d'estimation de la vitesse de corrosion sur des objets archéologiques, fondée sur l'évaluation de la quantité totale de fer formant les produits de corrosion. Ces études, bien que portant sur des objets n'ayant pas évolué en milieu anoxique, permettent de fournir une méthodologie qui pourra être appliquée à l'analyse d'objets archéologiques corrodés en milieu anoxique. D'une part, la caractérisation à l'échelle micrométrique des faciès de corrosion selon des coupes transversales présente l'intérêt d'observer finement l'agencement des phases. De plus, les expériences de remise en corrosion en milieu marqué permettent d'identifier les sites réactifs.

La seconde partie du travail de Pons concerne l'évaluation des vitesses de corrosion et le rôle des produits de corrosion dans le processus d'altération par le biais de tests électrochimiques. Des expériences de chronoampérométrie permettent à l'auteur d'estimer la vitesse de corrosion instantanée des objets, par approximation de la courbe intensité « stationnaire » - potentiel. Pour comparaison, des courbes de polarisation provenant de mesures voltamétriques classiques effectuées sur des échantillons du métal des mêmes objets ont été tracées. La différence entre les vitesses de corrosion extrapolées par

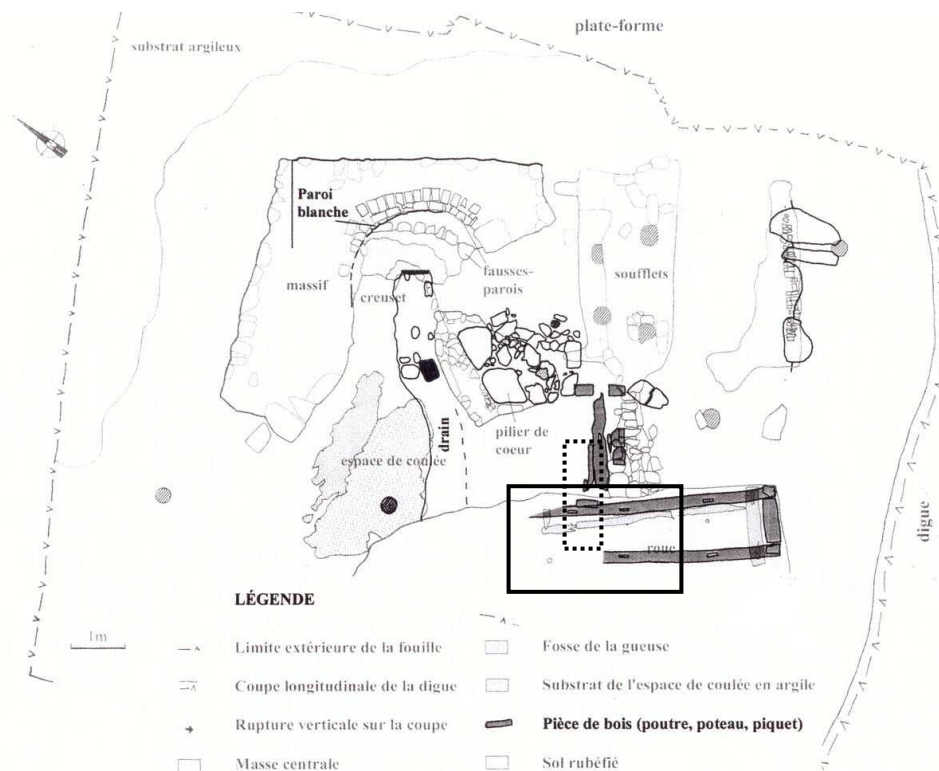
les deux méthodes permet à l'auteur de conclure quant à un ralentissement de la vitesse de corrosion, lorsque le système objet/environnement est stabilisé. De plus, les expérimentations de chronoampérométrie cathodique amènent à formuler l'hypothèse d'un contrôle de la vitesse lié au transport en phase liquide dans les pores de la zone externe de la couche et au transport en phase solide dans les produits de corrosion. L'allure de la courbe intensité-potentiel dans le domaine anodique permet de conclure quant à un comportement résistif de la couche [2]. En outre, une étude couplant analyses électrochimiques et structurales permet d'identifier les transformations de phases lors de l'imposition d'un potentiel anodique ou cathodique. Ces travaux, bien que fournissant une approche intéressante sur le comportement des couches de produits de corrosion, présentent l'inconvénient de porter sur des coupes transversales, ne reproduisant pas les conditions naturelles d'évolution du système.

Dans les travaux de Réguer [72], l'auteur s'intéresse plus spécifiquement aux phases chlorées. Pour déterminer les faciès de corrosion, elle utilise la même méthodologie que celle mise au point dans la thèse de Neff en explorant plus particulièrement les possibilités offertes par l'utilisation d'analyse sous faisceau synchrotron. Par la caractérisation détaillée de seize objets archéologiques provenant des mêmes sites archéologiques que ceux étudiés par Neff, elle met en évidence le même type de système de corrosion que dans les études précédentes ainsi que la présence locale de phases chlorées à l'interface métal/CPD, telles que de l'akaganéite, et un hydroxychlorure de fer de formule chimique  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

- Etudes menées sur la corrosion en milieu anoxique

Sur le site de Glinet, une partie des objets analysés présentent un faciès de corrosion de type anoxique. Les couches de produits de corrosion de ces objets comportent de la sidérite calcifiée en contact avec le métal. En zone externe des CPD, des liserés de soufre ont été observés. Ils sont constitués de 20 %<sub>mas</sub> de soufre à l'état réduit (-II), associé à du fer et à de l'oxygène. Neff évoque la possibilité d'une activité microbactérienne qui serait à l'origine de cette phase [73]. Dans ce type de système, la magnétite est présente sous forme d'un liseré parallèle à l'interface métal/CPD à mi-distance entre le métal et le MT. L'auteur manquant de données sur l'évolution au cours du temps des caractéristiques des sols, elle émet l'hypothèse qu'une variation brutale des conditions d'enfouissement puisse être à l'origine de cette configuration. Dans la thèse de Véga [26], des analyses de sol ont été effectuées dans la zone dont provenait ces objets. Celle-ci était située à proximité d'une roue hydraulique (Figure I-6) et correspondait à un milieu saturé en eau, d'aspect gris-bleu et composée d'un agglomérat de laitiers présents en quantités importantes, de charbons de bois de taille plus grossière et d'argile très sableux, ainsi que de nombreuses particules métalliques de taille millimétrique type billes de fontes. L'auteur a mis en évidence un sol de granulométrie correspondant

majoritairement à un sol sableux (5 à 2000  $\mu\text{m}$ ) dont la teneur en fer moyenne est de 26 %<sub>mas</sub>. Par ailleurs, il a été noté lors de cette étude que cette partie du site est localisée à proximité d'une poutre et est donc susceptible de contenir de la matière organique due à la décomposition du bois.



**Figure I-6 : Plan général du site de Glinet : trait plein = zone d'analyse du milieu, pointillés = zone de prélèvement d'objets [26]**

En parallèle, des premières analyses de caractérisation d'eau de site ont été effectuées. Celles-ci consistaient en une mesure de pH, de pression partielle en dioxyde de carbone et d'alcalinité. Les principales caractéristiques des eaux prélevées à Glinet ont pu être résumées de la façon suivante :

- un pH de l'ordre de 7,
- une  $P_{\text{CO}_2}$  de l'ordre de 0,1 atm.,
- une alcalinité de l'ordre de 7  $\text{m\acute{e}q.L}^{-1}$ ,
- une teneur en fer de 1 à 18 ppm.

Dans les travaux de Fell [7], les produits de corrosion formés sur des objets archéologiques et sur des coupons enfouis ont été comparés. Sur le site de Fiskerston localisé au Royaume-Uni, des objets datant du 5<sup>ème</sup> au 2<sup>ème</sup> siècle avant notre ère, ont été trouvés en milieu légèrement acide et réducteur. Les produits de corrosion identifiés sont de la sidérite, de la greigite qui est un composé mixte de sulfure de fer de formule chimique  $\text{Fe}^{(\text{II})}\text{Fe}^{(\text{III})}\text{S}_4$ , et de la calcite. La mise en place de coupons de fer dans le milieu d'enfouissement pendant 6, 12, 18 et 30 mois a été décrite dans des travaux ultérieurs de l'auteur [9]. Sur une période de 6 mois, la caractérisation des produits de corrosion a

révélé la formation de goethite et dans certains cas de mackinawite et de greigite. L'absence de carbonate de fer a été interprétée comme une première étape de corrosion correspondant à un processus oxydant. Après 12 à 18 mois, l'analyse des produits de corrosion des coupons a montré la formation d'un mélange de goethite et de sidérite ainsi que les mêmes sulfures de fer que ceux identifiés sur les objets archéologiques. Enfin, après 30 mois de remise en corrosion, la sidérite est le produit de corrosion principalement identifié sur les coupons. La présence de greigite et de sidérite était en accord avec des observations déjà effectuées par Fell et Ward [10] sur neuf objets archéologiques provenant du même site, et a été interprétée comme un retour vers des conditions réductrices d'enfouissement.

L'existence de la sidérite en tant que produit issu de processus de corrosion à très long terme en milieu anoxique a été également rapportée par Matthiesen sur des objets en fer provenant du site de Nydam (Danemark, 200 - 500 AD) dans une étude dont la méthodologie est proche de celle adoptée par Fell [8]. Le milieu d'enfouissement est de la tourbe (eau stagnante), ce qui induit une corrosion aqueuse en milieu anoxique. Le site archéologique a été instrumenté [4, 5, 74] de façon à suivre l'évolution des conditions d'enfouissement. Les mesures effectuées directement dans le sol et celles dans de l'eau prélevée dans des piézomètres ont été comparées. Cela a permis de mettre en évidence un site saturé en eau, anoxique et faiblement acide, dont le potentiel redox est imposé par la présence de fer et une faible concentration en sulfure. La structure des couches de produits de corrosion a été identifiée sur des coupes transversales par diffraction des rayons X (XRD) et par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Il résulte que les couches de produits de corrosion de ces objets sont entièrement constituées de sidérite, dans laquelle ont été détectés en spectroscopie dispersive en énergie, des éléments mineurs tels que le calcium, le manganèse, le magnésium ou le sodium. Par ailleurs, l'enfouissement de coupons de fer modernes dans le site a également permis de mettre en évidence la formation d'une couche de sidérite après deux ans de corrosion.

**Tableau I-2 : Produits de corrosion formés sur des objets archéologiques enfouis, techniques d'identification utilisées et épaisseurs moyennes mesurées**

| Site  | Caractérisation du site | Date                                      | Phases identifiées  | Outils analytiques   | Épaisseur moyenne de la couche | Référence    |
|---|-------------------------|---|---|--|--------------------------------|--------------|
| Bois de l'Abbé (Seine-Maritime)<br>Méru (Oise)<br>Nouvion-Vingré (Aisne)                      | Aéré                    | 1914 - 1918                               | Goethite<br>Marbrures<br>d'oxyhydroxydes de fer<br>et magnétite                                   | Microspectrométrie Raman   | 200 µm – 1000 µm               | [2, 66]      |
| Montreuil en Caux ,Avrilly<br>(Seine-Maritime)<br>Cabaret (Aude)<br>Montbaron (Indre)         | Aéré                    | 2 <sup>ème</sup> – 15 <sup>ème</sup>      | Goethite<br>Marbrures de magnétite /<br>maghémite   | Microspectrométrie Raman,<br>microdiffraction des rayons X sous<br>rayonnement Synchrotron Raman,<br>microdiffraction des rayons X sous<br>rayonnement Synchrotron | 800 µm – 1500 µm               | [3, 24, 75]  |
| Montreuil en Caux ,Avrilly,<br>Glinet (Seine-Maritime)<br>Cabaret (Aude)<br>Montbaron (Indre) | Aéré                    | 2 <sup>ème</sup> – 15 <sup>ème</sup>      | Sidérite/ magnétite/<br>goethite<br>Akaganéite,<br>$\beta$ -Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl  | Microspectrométrie Raman,<br>microdiffraction des rayons X sous<br>rayonnement Synchrotron   | 670 – 2770 µm                  | [72, 76, 77] |
| Glinet (Seine-Maritime)   | Aéré *                  | 16 <sup>ème</sup>                         | Goethite avec marbrures<br>de magnétite /<br>maghémite,<br>éventuellement présence<br>de sidérite | Microspectrométrie Raman,<br>microdiffraction des rayons X sous<br>rayonnement Synchrotron   | 300 – 1500 µm                  | [26, 70]     |
| Glinet (Seine-Maritime)   | Anoxique                | 16 <sup>ème</sup>                         | Sidérite, liserés de<br>magnétite et de phases<br>contenant du soufre                             | Microspectrométrie Raman,<br>microdiffraction des rayons X sous<br>rayonnement Synchrotron   | 400 µm                         | [3, 24, 75]  |
| Nydam Mose (Danemark)   | Anoxique *              | 2 <sup>ème</sup> – 5 <sup>ème</sup>       | Sidérite  | Diffraction des rayons X, spectrométrie<br>infrarouge à transformée de Fourier   | 50 µm                          | [5, 8, 78]   |
| Fiskerton (Royaume-Uni)   | Anoxique                | 5 <sup>ème</sup> – 2 <sup>ème</sup><br>BC | Sidérite / greigite   | Diffraction des rayons X, spectroscopie<br>dispersive en énergie   | 100 – 200 µm                   | [7, 9, 10]   |

\* caractérisation physico-chimique des paramètres d'enfouissement

### I.3.2. Etudes menées en laboratoire sur la corrosion du fer en milieu anoxique

Bien que peu d'études portent sur le comportement à très long terme des objets ferreux en milieu anoxique, des recherches ont été menées en laboratoire afin d'identifier les paramètres fondamentaux qui influencent les mécanismes de corrosion sur des durées plus courtes. L'essentiel de ces études étant menées dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, les températures de travail varient entre la température ambiante et 90°C, température à laquelle les déchets vitrifiés seront introduits dans le conteneur.

En outre, comme évoqué précédemment, la nature des produits de corrosion varie selon celle de l'électrolyte. Dans ce contexte, il est possible de discriminer les études selon la température du milieu et l'électrolyte utilisé. Le Tableau I-3 présente une compilation des produits de corrosion formés selon la nature de l'environnement de corrosion.

#### a) Influence de la température

La caractérisation des produits de corrosion formés lors des premiers stades de la corrosion est fondée sur une étude électrochimique. A température ambiante, Bockris et al [79] stipulent qu'à pH 8, un oxyde bidimensionnel est formé. Ils proposent que son mécanisme de formation implique une étape d'échange durant laquelle le groupement hydroxyde se place sous la surface initiale métallique selon les étapes suivantes ((I-10) à (I-12)) :



Burstein et Davies [80] ont montré l'existence du complexe  $Fe(OH)^+$ . Bien que seul un film mince ait pu être observé dans leurs études, ils envisagent la possibilité qu'un film plus épais d'hydroxyde ferreux se développe, par précipitation de  $Fe(OH)_2$ .



Une augmentation de la température peut provoquer la réaction de Schikkor selon laquelle l'hydroxyde ferreux se transforme en magnétite (I-13) :



A 90°C, dans de nombreuses études, la principale phase formée est la magnétite [81-83] ou un mélange de magnétite et de maghémite [79, 84, 85]. La formation d'oxyde de fer est donc dépendante de la température. Dans ses travaux, Linnenbom [86] trouve que le principal produit de corrosion formé à 25°C est l'hydroxyde ferreux alors qu'à 60°C, il s'agit de magnétite.

#### b) Influence de la composition de l'électrolyte

En solution carbonatée, Davies et Burstein [87] postulent par voie d'exploration électrochimique, l'implication d'un anion complexé  $\text{Fe}(\text{CO}_3)^{2-}$ . Heuer et Stubins [27], dans leur travaux évoquent l'existence d'un complexe carbonaté  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  formé en milieu acide. D'après Valentini [88], l'incorporation d'espèces carbonatées dans le milieu électrolytique induit un changement de la structure du film formé lors des premiers stades de la corrosion. Pour l'auteur, un film de carbonate de fer est produit au dessus du film d'hydroxyde ferreux, formant ainsi une structure duplex. La croissance des produits de corrosion à travers le film d'hydroxyde implique la formation d'un film de carbonate poreux à la surface de ce film. Dans une solution insaturée en ions ferreux, cette couche externe se dissout continuellement.

Burstein et Davies [80] envisagent une compétition entre la formation d'un hydroxyde et d'un carbonate ferreux en surface de l'électrode. L'attaque du film d'hydroxyde par les carbonates entraîne sa rupture et son remplacement par un film de carbonate de fer. Valentini et al [88] vont plus loin dans cette même hypothèse. Ils proposent que la rupture du film d'hydroxyde par les ions bicarbonate induit la formation d'un film mixte d'hydroxyde et de carbonate ferreux, caractérisé par voie électrochimique.

Par ailleurs, il apparaît que la présence d'une concentration élevée d'ions carbonate/bicarbonate induit une inhibition de la formation de magnétite au détriment de celle de carbonate de fer [89]. Simpson et al [90] estiment que la sidérite est formée à un pH faible, pour une température inférieure à 50°C et un potentiel compris entre -0,7 et -0,5 V/ECS. Lee et al [91] rapportent la formation d'une sidérite poreuse en milieu riche en carbonate, identifiée en couplant des analyses électrochimiques à une caractérisation *in situ* par spectrométrie Raman.

Dans leurs travaux, Savoye et al. [92] évaluent l'influence de la concentration initiale en ions carbonate sur la corrosion du fer à 90°C, en immergeant des disques dans des électrolytes contenant

entre 1 et  $10^{-3}$  moles.L<sup>-1</sup> d'ions bicarbonate sur une durée comprise entre une heure et 30 jours. Ils mettent en évidence la formation de composés carbonatés par spectrométrie infrarouge : pour une teneur initiale d'1 mole.L<sup>-1</sup> de  $[\text{HCO}_3^-]$ , le principal produit de corrosion est la sidérite. Pour des concentrations moindres en espèces carbonatées, un hydroxyde ferrique amorphe carbonaté, de la magnétite, des rouilles vertes carbonatées et de la lépidocrocite ont également été identifiés. La formation des composés ferriques est expliquée par les auteurs, par une transformation de phase suite à la remise à l'air du système ; en solution, il se formerait un précipité carbonaté de formule  $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_n(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})_m$  et de structure proche d'un gel.

Ces études permettent d'identifier les espèces susceptibles de se former par la corrosion du fer en milieu anoxique. Cependant, les conditions de corrosion des objets présentent l'inconvénient d'être éloignées de celles du milieu naturel d'enfouissement. Ainsi, d'autres travaux ont été effectués en milieu plus proche des conditions de stockage, contenant à la fois une eau de composition proche de celle du site et de l'argile.

Dans son étude menée à 90°C en milieu représentatif de l'eau du site de Bure, Bataillon [84] identifie une structure duplex de la couche de produits de corrosion. Après 328 heures à 90°C dans un mélange anaérobie constitué d'argile et d'une eau granitique, un oxyde de fer composé d'un mélange de magnétite et de maghémite et présentant une épaisseur d'environ un micromètre a été identifié à l'interface métallique. Dans la zone la plus externe, la couche de produits de corrosion est composée de sidérite.

Dans les travaux de Taniguchi réalisés sur une durée de quatre ans [50], sont étudiés les produits de corrosion du fer formés dans un milieu anoxique contenant de l'eau de mer synthétique et un matériau argileux compact (bentonite seule ou mélange sable/bentonite) à 50 ou 80°C. L'analyse des phases par diffraction des rayons X révèle un mélange de sidérite et d'hydroxycarbonate de fer. De plus, l'analyse en spectrométrie dispersive en énergie montre que ces deux carbonates de fer sont calciés. La présence de produits de corrosion carbonatés sur des échantillons en contact avec de l'argile type bentonite a également été observée lors d'études réalisées dans le contexte de stockage de déchets radioactifs en France et au Japon [48, 50, 93]. Bien que ces travaux permettent d'identifier clairement les phases formées par corrosion des objets, ils ne rendent pas compte de l'agencement de ces phases au sein de la couche de produits de corrosion.

Schlegel et al [94] ont réalisé une étude à l'échelle microscopique de l'interface entre le métal et l'argile sur un échantillon de fer corrodé pendant 8 mois sous une pression de 50 bars en milieu synthétique de composition identique à celle du site expérimental de Bure. L'analyse des produits de corrosion formés dans la couche de produits denses, effectuée à l'aide de techniques microfaisceaux

(spectroscopie dispersive en énergie, microspectrométrie Raman et microfluorescence X) révèle la présence de magnétite et de quelques zones de goethite. En outre, dans le milieu transformé, le fer se trouve essentiellement sous forme de sidérite. En faisant l'hypothèse que la corrosion du fer est totalement retenue dans la CPD ou dans le MT, les auteurs calculent une épaisseur corrodée de  $19 \pm 9$  micromètres formée en 8 mois.

En milieu aqueux, plusieurs phases sont donc susceptibles de se former (Tableau I-3). Ces dernières sont corrélées à la composition de l'électrolyte, notamment la teneur en espèces carbonatées et à la température du milieu.

**Tableau I-3 : Bilan des produits de corrosion formés sur des alliages ferreux**

| <b>Paramètres environnementaux</b>         | <b>Produits de corrosion</b>   | <b>Références</b>   |
|--|--|---------------------|
| Eau pure                                   | $\text{Fe}(\text{OH})_2$   | [79]                |
| Eau pure<br>Elévation de température       | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   | [79, 81-83, 85, 86] |
| Eau carbonatée                             | $\text{FeCO}_3$ / $\text{Fe}(\text{OH})_2$   | [88, 90, 91]        |
| Eau carbonatée<br>Elévation de température | $\text{FeCO}_3$ ,<br>$\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{HCO}_3/\text{CO}_3)_m$  | [92]                |
| Eau de site + argile                       | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeCO}_3$ ,<br>$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , $\alpha\text{-FeOOH}$ | [50, 84, 94]        |

### I.3.3. Cas particulier de la corrosion bactérienne

La corrosion microbienne résulte de la conjonction de trois facteurs : un milieu aqueux généralement jugé peu agressif, un matériau compatible avec les conditions d'exposition et la présence de micro-organismes [95]. Les mécanismes de biocorrosion sont variés, reflétant la diversité des différents types de micro-organismes, de milieux et de matériaux. Actuellement, il est admis que les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et thiosulfato-réductrices (BTR) jouent un rôle prépondérant dans la biocorrosion anaérobie [96-98] de nombreux types de métaux. Ces micro-organismes n'utilisent pas directement le fer en tant que nutriment mais, en présence de matière organique, ils peuvent réduire les espèces soufrées et instaurer des conditions environnementales agressives pour la corrosion des métaux. Les risques liés à leur présence sont ceux d'une corrosion très active. En effet, les BSR produisent métaboliquement des ions sulfure : ceux-ci se combinent aux ions ferreux pour former des dépôts de sulfure de fer ( $\text{FeS}$ ). Le  $\text{FeS}$  ainsi formé, catalyse la réduction du proton ou de l'eau sur la surface du matériau, ce qui entraîne une augmentation du transfert d'électrons et donc une accélération de la dissolution du métal.

La Figure I-7 reprend le métabolisme des BSR [99]. Celui-ci se caractérise par la réduction d'un accepteur d'électrons : le sulfate, couplé à l'oxydation d'un donneur d'électrons, qui est le plus souvent, une substance organique. Il en résulte la production de proton et de sulfure.

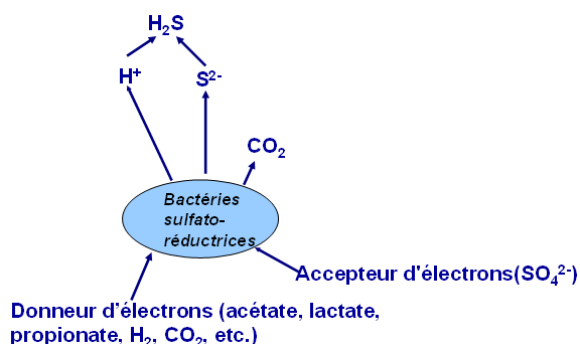


Figure I-7 : Métabolisme des BSR [99]

### I.3.4. Formation du milieu transformé

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, des travaux ont été effectués concernant la migration des espèces dans les sols et notamment celle du fer lors du processus de corrosion. Le Tableau I-4 fournit un bilan des principales phases de fer identifiées dans le milieu transformé (MT).

Carlson [100] s'est intéressée à l'étude de la corrosion d'une fonte et d'un acier allié en contact avec de l'argile type bentonite par l'intermédiaire d'une solution électrolytique à une température comprise entre 30 et 50°C. Dans les produits de corrosion en surface de l'échantillon ferreux, les principales phases identifiées ont été un mélange principalement constitué de magnétite, et contenant également de l'hématite et de la goethite. La concentration en fer diminue progressivement de l'interface métallique vers le sol, et peut atteindre localement jusqu'à 20%<sub>mas</sub>. Les résultats des analyses de l'argile ont montré que le fer y était principalement présent sous forme de Fe<sup>(II)</sup>. Sa présence a été interprétée comme provenant d'une migration par substitution des ions Na<sup>+</sup> en position interstitielle. Dans les travaux ultérieurs de l'auteur en collaboration avec Smart [101], la remise en corrosion d'éprouvettes de fer dans de la bentonite montre qu'à 30 et 50°C après 829 et 911 jours, l'argile présente une couleur verdâtre tournant à l'orange lors de la remise à l'air, significative d'une oxydation des phases de Fe<sup>(II)</sup> en Fe<sup>(III)</sup> dans le MT. Une analyse par spectroscopie Mössbauer montre qu'au terme des expériences, la bentonite contient du Fe<sup>(II)</sup> et du Fe<sup>(III)</sup>, en quantité variable selon la température et la durée de corrosion.

Des expériences ont été menées pendant 6 mois sur la plateforme expérimentale de Tournemire (France, Aveyron), afin d'étudier l'influence de la corrosion de l'acier sur de l'argilite [102]. La formation d'une couche enrichie en fer sous forme de goethite, lépidocrocite, mélanterite

(Fe<sup>(II)</sup>SO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) et magnétite a été mise en évidence. Les phases contenant du fer sous sa valence (II) ont été identifiées dans la zone proche de l'acier. L'épaisseur de cette couche peut aller jusqu'à plusieurs millimètres. Par ailleurs, dans les travaux effectués par de Combarieu et al [103], l'influence des produits de corrosion du fer formés à 90°C sur l'argile du Callovo-Oxfordien a été étudiée par diffraction des rayons X et comparée aux prévisions thermodynamiques. Les auteurs ont identifié que le fer dans le milieu argileux était sous forme de magnétite et d'une phase de fer phyllosilicatée. Ishidera et al [104] ont réalisé une étude sur l'influence de la corrosion d'un acier allié dans de l'argile type bentonite. Après 10 ans d'évolution dans le milieu d'enfouissement, la valence du fer dans le milieu transformé a été identifiée par mesure de la capacité d'échange des espèces ferreuses et ferriques. Les auteurs ont déterminé que le fer était sous forme d'hydroxyde ferreux, de rouille verte ainsi que de lépidocrocite. Ils ont interprété la présence de ces dernières espèces comme étant due à une oxydation de Fe(OH)<sub>2</sub>. Toujours dans un milieu simulant celui de l'enfouissement des conteneurs de déchets radioactifs, Schegel et al ont identifié par analyse microfaisceau, la nature des composés de fer formés dans de l'argile, à proximité d'un objet ferreux ayant évolué pendant 8 mois à 90°C [94]. La principale phase identifiée dans le MT a été de la sidérite calcifiée.

Dans les travaux de Neff [105], l'identification des phases formées dans le milieu transformé, lors de la corrosion d'objets archéologiques montre, lorsqu'elle a été possible, la prépondérance de la goethite, et dans une moindre mesure, la présence d'hématite.

**Tableau I-4 : Bilan des phases de fer formées dans le milieu transformé**

| <b>Paramètres environnementaux</b> | <b>Phases de fer dans le MT</b>  | <b>Références</b>  |
|------------------------------------|--|--------------------|
| Bentonite                          | Phases de Fe <sup>(III)</sup> , α-FeOOH, γ-FeOOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>2</sub> , RV, FeCO <sub>3</sub> | [94, 100-102, 104] |
| Milieu aéré<br>(cf. § I.3.1b))     | α-FeOOH, α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | [24, 105]          |

#### **I.4. Mécanismes de corrosion du fer en milieu anoxique**

Dans ce paragraphe, des études menant à des hypothèses ou des indications de mécanismes en milieu anoxique sont présentées, bien qu'elles aient été effectuées en laboratoire sur des périodes courtes en comparaison des durées attendues pour un stockage multiséculaire.

### **I.4.1. Evaluation de la vitesse de corrosion**

Les travaux reportés dans ce paragraphe ont été effectués dans le but de dimensionner le matériel en acier enfoui, c'est pourquoi un de leurs objectifs est de déterminer la vitesse de corrosion. Pour cela, plusieurs méthodes ont été sollicitées. Premièrement, la vitesse de corrosion peut être mesurée par une évaluation de la perte de masse [50, 93, 106-108] en supposant que les équations de corrosion et les produits de corrosion formés sont connus. Cette méthode d'évaluation présente l'inconvénient de donner une valeur moyenne sur la durée de l'étude, sans tenir compte de l'évolution entre les premiers stades de la corrosion et la fin de l'expérimentation. Elle ne permet donc pas de révéler une éventuelle diminution de la vitesse au cours du temps. Par ailleurs, la vitesse de corrosion peut être estimée par la mesure du flux d'hydrogène dégagé lors de la réaction de réduction de l'eau [109, 110]. Dans ce cas, une vitesse instantanée est mesurée. L'évaluation de la vitesse instantanée peut également être fondée sur l'extrapolation de données électrochimiques en mesurant le flux d'électrons consommés par la réaction de corrosion. Et enfin, des estimations de vitesses peuvent être obtenues à partir de modèles semi-empiriques prenant en compte certains paramètres du milieu d'enfouissement, tels que le pH ou la température [111, 112]. Les valeurs des vitesses présentées dans cette partie ont été reportées dans le Tableau I-5. Comme le montre ce tableau, dans la plupart des études, les vitesses de corrosion moyennes sont inférieures à 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ . La vitesse semble décroître rapidement au cours des premiers stades des expérimentations : dans la majorité des travaux, dès quarante jours de remise en corrosion, les ordres de grandeur des vitesses sont les mêmes que ceux obtenus pour des périodes plus longues (jusqu'à 4 ans). Seule la vitesse calculée par Papillon et al [93] dans une argile FoCa7 est légèrement supérieure mais reste du même ordre de grandeur.

Cependant, dans le rapport de la NAGRA de King, [18], une décroissance de la vitesse de corrosion est mesurée sur des objets altérés pendant 4 ans. Dans cette étude, sont présentées les vitesses de corrosion calculées par Smart [108, 110, 113] à partir de la mesure de la quantité d'hydrogène dégagé lors d'immersion d'éprouvettes de fer précorrodées (magnétite ou sidérite). La vitesse de corrosion a été mesurée sur six éprouvettes pour une période de corrosion allant jusqu'à 4 ans. Les valeurs obtenues présente une tendance à la diminution au cours du temps. L'auteur interprète celle-ci comme étant la conséquence de la formation d'un film passif. Après quatre ans de remise en corrosion, la vitesse de corrosion de certains échantillons est descendue à 0,1  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Par ailleurs, les travaux ultérieurs de Smart [101] établissent une comparaison entre les vitesses de corrosion dans de l'eau de site synthétique et dans une bentonite compactée. Il apparaît que l'épaisseur des produits de corrosion formés dans la bentonite est plus fine qu'en milieu totalement aqueux. L'explication proposée invoque soit le fait que l'évacuation des ions fer dans la bentonite entraîne leur insertion dans la structure argileuse plutôt que la formation de phases d'oxydes, soit le fait que les conditions locales diffèrent à l'interface entre le milieu et la couche de produits de corrosion. Dans les travaux de

Taniguchi [50], la vitesse de corrosion a été évaluée par une mesure de perte de masse sur les échantillons présentés dans le paragraphe I.3.2 a). Après une année de corrosion, la vitesse mesurée sur plusieurs échantillons est comprise entre 4 et 18  $\mu\text{m}/\text{an}$  et elle diminue après 4 ans de corrosion entre 0,18 et 0,99  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Les conclusions de ces différentes études sont d'une part que la vitesse de corrosion dépend de la nature du milieu d'enfouissement (aqueux ou eau/argile) et d'autre part, que celle-ci diminue avec le temps.

**Tableau I-5 : Vitesses de corrosion du fer déterminées à court ou moyen terme en milieu anoxique**

| <b>Référence</b> | <b>Durée du test<br/>(jours)</b> | <b>Milieu</b>       | <b>Température<br/>(°C)</b> | <b>Vitesse de corrosion instantanée<br/>(µm/an)</b> | <b>Vitesse moyenne de<br/>corrosion (µm/an)</b> |
|------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|---|---|
| [107]            | 40                               | Eau pure            | 60                          | -   | 1,1   |
| [107]            | 40                               | Eau pure            | 80                          | -   | 1,2   |
| [107]            | 40                               | Eau pure            | 90                          | -   | 0,9   |
| [109]            | 30                               | Eau pure            | 25                          | 7   | -   |
| [108]            | 4 ans                            | Eau pure/carbonatée | 30 - 90                     | -   | <1  |
| [110]            | -                                | Eau pure            |                             | 8   | -   |
| [107]            | -                                | Eau carbonatée      | 60                          | -   | 0,83  |
| [107]            |                                  | Eau carbonatée      | 90                          | -   | 0,42  |
| [50]             | 4 ans                            | Eau/argile          | 50 - 80                     | -   | <1  |
| [93]             | 6 mois                           | Eau/argile          | 25                          | -   | 4 - 5   |



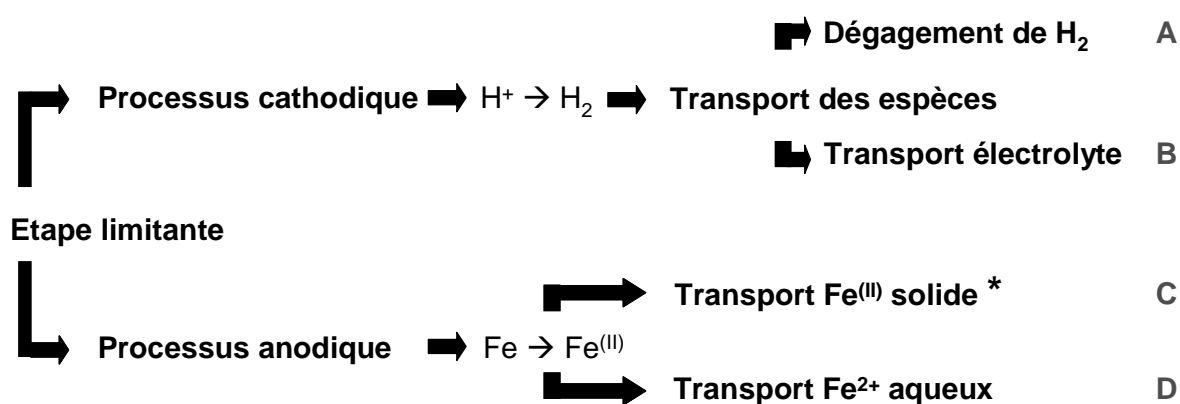
### I.4.2. Hypothèses de mécanisme

Le mécanisme de corrosion d'un objet est lié à l'étape limitante de son processus. C'est pourquoi les études réalisées sur la corrosion du fer en milieu anoxique ont pour but d'identifier cette étape limitante en tenant compte des propriétés des phases formées. Les différentes hypothèses envisagées sont présentées dans la Figure I-8, puis celles sélectionnées par les différents auteurs sont relatées dans le Tableau I-6.

Dans le rapport SKB de 1994 [114], Platts effectue une synthèse bibliographique concernant les travaux réalisés sur la corrosion en milieu anoxique et les mécanismes qui y sont associés. Il semble admis dans l'ensemble des études présentées, que le premier stade de la corrosion est la dissolution du fer menant à la formation d'un film de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . L'auteur cherche alors à déterminer quelle est l'étape limitant le processus de corrosion. En considérant que les premiers stades de corrosion amènent à former un film d'oxyde, d'hydroxyde ferreux et/ou de carbonate de fer selon la nature de l'électrolyte, Platts considère différentes étapes limitantes envisageables selon les propriétés physiques et électroniques du film formé à la surface du métal. Rappelons que selon Landolt [115], un film passif est un film d'épaisseur nanométrique, qui sépare le métal de l'électrolyte : sa principale caractéristique est donc son absence de porosité. Sa formation entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. Les hypothèses proposées par Platts dans le rapport de la SKB à partir de la synthèse bibliographique effectuée sur les études menées en laboratoire en milieu anoxique sont détaillées dans le paragraphe ci-dessous et reprises dans la Figure I-8.

- Si l'oxyde couvre entièrement la surface du fer, il peut jouer le rôle de film passif ; dans ce cas, l'auteur considère une structure duplex, contenant une zone interne non poreuse correspondant au film passif, et une zone externe poreuse.
  - L'évacuation de l'hydrogène se fait en surface du film d'oxyde. L'étape limitante pourrait alors être liée à la réaction cathodique par l'évacuation de l'hydrogène gazeux (hypothèse A).
  - L'étape limitante du processus de corrosion pourrait alors être liée à la réaction anodique et découlerait de la diffusion des espèces  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  à l'état solide à travers le film (hypothèse C).
- Si l'oxyde ne couvre pas entièrement la surface du métal ou n'est pas passif, alors le transport de masse des réactifs ou des produits peut être considéré comme étant l'étape limitante.

- Le seul réactif nécessaire à la réaction est l'eau qui doit accéder à l'interface pour que la réaction se produise. Si la porosité de l'oxyde est suffisamment faible, il est possible que le transport d'eau vers la surface réactionnelle soit l'étape limitante (hypothèse B).
- Une inhibition de la réaction anodique pourrait avoir lieu si la concentration en ions ferreux augmente à l'interface métal/oxyde. Dans ce cas, l'étape limitante serait liée au processus anodique par la diffusion des ions ferreux à travers le film poreux (hypothèse D).
- Le contrôle diffusionnel par un produit de la réaction cathodique comme l'hydrogène pourrait être l'étape limitante (hypothèse A).



**Figure I-8 : Etapes limitantes de la corrosion du fer en milieu anoxique considérées dans le rapport de la SKB [114]**

Pour des températures inférieures à 50°C, que le milieu soit carbonaté ou non, Platts considère les mêmes étapes limitant le processus de corrosion. D'après lui, le film de  $Fe(OH)_2/FeCO_3$  est poreux et une fois le processus de corrosion enclenché, l'étape limitante est le transport de masse sous forme aqueuse à travers les pores. Comme la solution dans les pores est saturée en  $Fe(OH)_2/FeCO_3$ , tout ion formé lors du processus de corrosion précipite près de l'interface entre le métal et l'oxyde. Après ce premier stade, la croissance de la couche se poursuit à l'interface métallique. Le résultat de l'évolution de la couche d'oxyde serait un remplissage progressif des pores et donc une densification de celle-ci. Cependant, à cette température, les espèces formées lors des expérimentations en solution apparaissent peu adhérentes et peu protectrices. Dans ce cas, l'évacuation des espèces aqueuses pourrait être l'étape limitante de la corrosion. L'épaisseur limite de la couche correspondrait à l'équilibre entre les vitesses de formation et de dissolution de  $Fe(OH)_2/FeCO_3$ . Pour une température supérieure à 50°C, l'auteur considère que l'étape limitante est liée à la production d'hydrogène, que ce soit entre le métal et la couche de produits de corrosion dans le cas d'un film poreux, ou en zone externe, dans le cas d'un

film non poreux. Ce rapport bibliographique, bien que fournissant une démarche de réflexion intéressante présente la limite de se fonder principalement sur des études électrochimiques portant sur des durées relativement courtes en regard d'un système de stockage devant être efficace sur de longues périodes d'enfouissement. De plus, dans ces études, des hypothèses sont émises quant à la nature des produits de corrosion mais les phases ne sont pas clairement identifiées par des analyses physico-chimiques. En outre, dans la synthèse portant sur le processus limitant de la réaction cathodique, il est implicite que la magnétite est considérée comme conductrice mais le doute demeure quant aux propriétés du film d'hydroxyde/carbonate ou hydroxycarbonate.

D'autres travaux issus de la littérature disponible sur la corrosion en milieu anoxique peuvent être classés selon les différentes hypothèses proposées par Platts. Celles-ci se fondent plus spécifiquement sur la réaction anodique et permettent donc d'étudier l'étape limitante de ce processus.

Parmi celles-ci, Bataillon et al [84] évoquent la présence d'une couche « barrière » qui pourrait avoir un rôle prépondérant dans les mécanismes de corrosion. Les auteurs ont réalisé des mesures de spectroscopie d'impédance sur des éprouvettes d'acier XC38 afin de mesurer l'évolution de la densité de courant au cours de l'essai. Les échantillons sont maintenus en autoclave sous une pression de 5 MPa, dans de l'argile compactée en milieu carbonaté à 50, 90 et 150°C pendant 350 heures. Ils observent aux temps courts (après 50 heures) à 50°C la formation d'une couche submicronique. Ils affirment que la vitesse d'avancement de l'interface entre les produits de corrosion et l'argile dépend de la vitesse de dissolution de cette couche. Sur la partie externe, se forme une couche de sidérite qui abaisse la solubilité de la couche fine. Ainsi, celle-ci peut s'accroître et former une couche barrière protectrice qui entraîne la diminution de la densité de courant mesurée (hypothèse C). On peut souligner que cette étude a été réalisée dans un milieu solide, l'argile, ce qui la rapproche des conditions réelles de stockage. Cependant, les durées des expérimentations restent faibles.

Smart [81, 110] quant à lui, réalise dans son étude électrochimique de la corrosion en milieu anoxique, des mesures voltamétriques sur un acier au carbone dans une solution synthétique non carbonatée dont la composition correspond à celle d'une eau de site. De plus, une comparaison est établie avec le même acier exposé à un milieu carbonaté dont le pH varie entre 8,5 et 9. Les expériences ont été menées à 25 et 60°C, à pression atmosphérique et jusqu'à 100 bars de surpression pendant 5 à 7 jours. Au terme de son étude, il a été établi que quelles que soient les conditions expérimentales, la surpression d'hydrogène n'influence pas les vitesses de corrosion. Il élimine donc l'évacuation de l'hydrogène comme étape limitante possible du processus cathodique et considère que celle-ci est liée au processus anodique (hypothèses C et D). Le rapport de King [18] qui se fonde sur les résultats de différentes études menées sur la corrosion de la fonte et des aciers carbonés en milieu anoxique propose la formation d'une couche de produits de corrosion de structure duplex constituée

d'un film protecteur et d'une couche poreuse, tous deux contenant de la magnétite. L'auteur considère que l'étape limitante du processus de corrosion serait liée aux propriétés du film protecteur (hypothèse C).

Dans leurs travaux fondés sur une étude électrochimique sur des coupons d'acier sous une pression de 20 bars et à des températures comprises entre 20 et 150°C, Banàs et al [116] proposent le mécanisme de corrosion exposé ci après. Une expérience de voltamétrie cyclique montre qu'il existe une relation linéaire entre la dissolution anodique de la couche formée et le potentiel imposé. D'après les auteurs, ceci implique que le courant anodique est probablement contrôlé par un transport ionique à travers une couche conductrice passive. Une augmentation de la concentration en ions carbonate accroît la valeur du courant cathodique, indiquant que la vitesse de corrosion est contrôlée par la réduction de  $H_2CO_3$  à la surface du métal. Lorsque les espèces carbonatées ont atteint la surface réactionnelle, le film passif est dissout au profit d'une phase de carbonate de fer. Ce film de carbonate est lui-même non protecteur et peut se dissoudre pour former des espèces solubles du fer.

**Tableau I-6 : Hypothèses d'étapes limitantes considérées dans la littérature**

| <b>Paramètres environnementaux</b>               | <b>Hypothèse retenue</b> | <b>Références</b> |
|--|--------------------------|-------------------|
| Eau pure<br>Température ambiante                 | (D)                      | [114]             |
| Eau carbonatée<br>Température ambiante           | (D)                      | [114]             |
| Température > 50°C                               | (A)                      | [114]             |
| Argile compactée carbonatée<br>Température 150°C | (C)                      | [84]              |
| Eau carbonatée<br>Température ambiante et 60°C   | (C) ou (D)               | [81, 110]         |
| Eau carbonatée<br>Température entre 20 et 150°C  | (B)                      | [116]             |

## I.5. Objectifs de l'étude

Cette revue bibliographique a permis d'établir un bilan des connaissances acquises et d'identifier des besoins dans le contexte de la corrosion en milieu saturé anoxique.

Concernant les études précédemment menées sur des objets archéologiques enfouis, celles-ci ont permis de mettre en place une terminologie adaptée qui sera utilisée dans le cadre de cette étude. Par ailleurs, elles ont également permis de proposer une méthodologie analytique de caractérisation du système de corrosion constitué du matériau, des produits de corrosion et du milieu d'enfouissement. Les faciès de corrosion y ont été déterminés selon des coupes transversales à l'aide de techniques microfaisceaux permettant d'obtenir une caractérisation fine d'un système hétérogène. En outre, l'utilisation de voie d'exploration électrochimique ainsi que de marqueurs de réactions a été mise en place afin de compléter la caractérisation physico-chimique. Cependant, ces études ne portent pas spécifiquement sur la corrosion en milieu anoxique et des phases de fer formées en milieu oxydant constituent la majorité des produits de corrosion identifiés. Nous pouvons donc envisager de reprendre la méthodologie mise en place afin de l'adapter à l'étude d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu anoxique.

Par ailleurs, de nombreuses expérimentations concernant la corrosion en milieu anoxique ont été effectuées sur des périodes plus courtes. La couche de produits de corrosion formée dans ces études, présente au plus quelques micromètres d'épaisseur. Dans ce contexte et bien que les auteurs ne soient pas tous en accord, les principaux produits de corrosion pouvant être formés sont, en eau pure, l'hydroxyde ferreux et la magnétite selon la température à laquelle est menée l'expérience, et, en eau carbonatée, une phase carbonatée ou contenant un mélange hydroxyde/carbonate. Dans ces études, plusieurs mécanismes de corrosion ont pu être proposés, mais ceux-ci ne sont pas en accord ou présentent des points de vue incomplets puisque fondés sur une unique méthode d'analyse. Dans plusieurs travaux, est soulevée la question de la présence d'une couche passive formée à l'interface avec le métal qui induirait un changement de la vitesse de réaction, en jouant notamment sur l'étape limitante de la réaction de corrosion. Afin de disposer de données sur le comportement à très long terme, il apparaît nécessaire d'élucider ces mécanismes sur des couches épaisses de produits de corrosion.

Dans ce contexte, les objectifs de cette étude sont multiples. Dans un premier temps, les discussions sur les produits de corrosion formés sur des temps courts ont fait ressortir le besoin d'établir une caractérisation fine du faciès de corrosion formé sur une période pluriséculaire. Si les études menées en laboratoire en environnement contrôlé présentent la possibilité de former plusieurs phases, il est nécessaire d'évaluer ce qui se passe en milieu naturel. En outre, l'agencement des produits de corrosion dans la couche n'a pas réellement été étudié. Pour cela, la méthodologie mise en place par Neff [3] et Pons [2] pour l'étude d'objets archéologiques sera adaptée en couplant des techniques d'analyse microfaisceau afin d'intégrer des données sur la localisation exacte des phases. Par ailleurs, la nature de l'électrolyte jouant un rôle prépondérant sur la nature des phases et probablement sur les mécanismes de corrosion, une caractérisation fine du milieu d'enfouissement

sera effectuée. La prise en compte des paramètres environnementaux et leur influence sur la formation des produits de corrosion seront intégrées par le biais de modélisation thermodynamique, selon la même méthodologie que celle de Matthiesen [8]. La caractérisation de l'ensemble du système de corrosion, du milieu d'enfouissement à l'objet permettra d'appréhender tous les aspects d'un système ayant évolué en milieu naturel. L'hétérogénéité d'un sol rendant son étude délicate, un unique site fera l'objet de notre étude, le site archéologique de Glinet dans lequel les objets ont pu évoluer sur une durée homogène. A la caractérisation à l'échelle micrométrique des produits de corrosion s'ajoutera une caractérisation nanométrique plus fine de l'interface métallique afin d'y déterminer la présence d'une couche passive.

Nous avons également pu mettre en évidence le fait que les études menées sur l'identification des mécanismes de corrosion en milieu anoxique restent incomplètes. D'une part, aucun travail ne traite de mécanismes sur des couches épaisses telles que celles attendues dans le contexte de stockage des déchets radioactifs sur des durées pluriséculaires ou plurimillénaires. D'autre part, ces études se fondent pour la plupart sur une seule voie d'analyse et ne sont pas couplées avec l'identification des faciès de corrosion. En effet, de nombreuses recherches portent sur une analyse électrochimique du comportement de la couche mais rares sont celles qui tiennent compte des zones de réduction possibles des électrons dans la couche. Ces études, théoriques présentent l'inconvénient de ne pas prendre en compte les phases réellement formées. Il apparaît alors nécessaire de coupler plusieurs outils analytiques afin de déterminer un mécanisme de corrosion cohérent avec les faciès identifiés sur les objets.

Dans cette optique, cette étude repose sur les deux points suivants :

- La caractérisation de l'intégralité du système de corrosion : pour cela, un site archéologique de référence a été sélectionné et instrumenté. Le suivi de l'évolution des paramètres du milieu d'enfouissement sera effectué. En parallèle, des objets seront prélevés et leurs faciès de corrosion seront identifiés à l'aide de techniques micro et nanofaisceaux adaptées.
- L'étude des mécanismes de corrosion : pour ce faire, des techniques analytiques doivent être couplées. D'une part, la conductivité du système sera appréhendée par des mesures de résistivité macroscopique et l'utilisation de traceurs de réactions. En outre, les zones de précipitation de phases néoformées dans la couche seront étudiées. Et enfin, une analyse du comportement électrochimique du système sera effectuée.



## **Chapitre 2**

# **Méthodologie, techniques expérimentales et corpus**



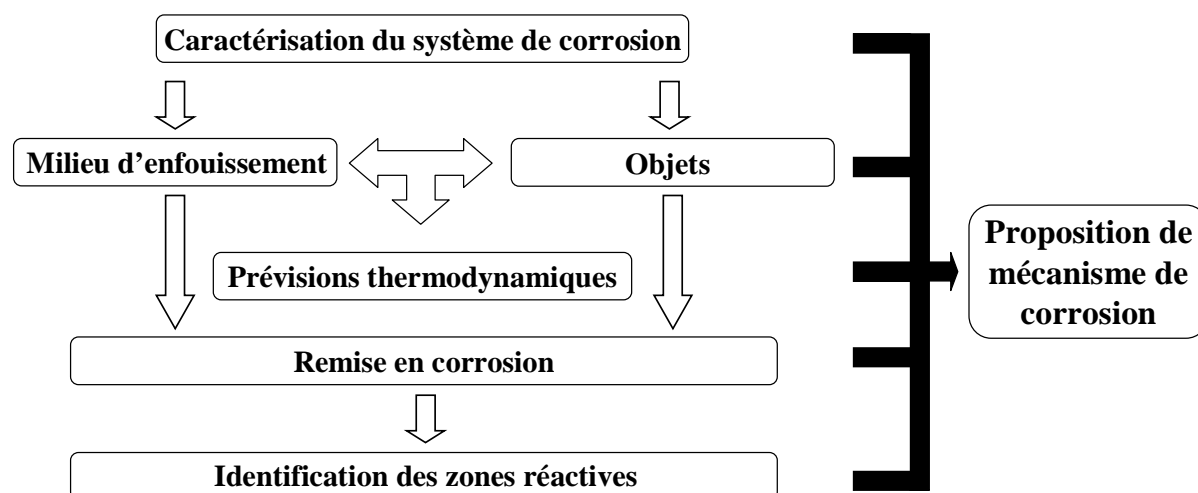


## **II. Méthodologie, techniques expérimentales et corpus**

Ce deuxième chapitre est divisé en quatre parties. Dans un premier temps, la méthodologie d'étude mise en œuvre afin de caractériser le système de corrosion et d'étudier les mécanismes sera exposée. Dans un deuxième paragraphe, le site d'étude ainsi que le corpus d'échantillons seront présentés. Le troisième axe de ce chapitre concernera les techniques utilisées pour caractériser la composition et la structure des phases constituant le système de corrosion. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la présentation des outils développés pour étudier le comportement de couches de produits de corrosion, dans le but de proposer un mécanisme.

### **II.1. Méthodologie analytique**

La méthodologie expérimentale mise en place pour comprendre les mécanismes de corrosion est présentée dans la Figure II-1. Dans cette étude, le concept de site de référence a été mis en place afin d'étudier un corpus d'échantillons provenant d'un site unique permettant d'affiner l'analyse des paramètres d'enfouissement. Dans une première étape, la caractérisation fine de la totalité du système de corrosion est effectuée. Elle permet d'établir une comparaison entre les faciès de corrosion identifiés sur les objets et les mesures du milieu à l'aide d'outils thermodynamiques simulant l'équilibre entre les phases. Le second axe de l'étude est fondé sur des expérimentations de remise en corrosion en laboratoire dans une solution synthétique de composition proche de l'eau de site. L'usage de marqueurs a permis d'identifier les zones de consommation d'électrons et de précipitation des phases néoformées dans la Couche de Produits Denses (CPD). En outre, des tests électrochimiques ont été effectués sur le système de corrosion afin d'identifier leur comportement cathodique. L'ensemble des résultats obtenus à partir de ces expérimentations permet de proposer des mécanismes de corrosion.



**Figure II-1 : Schéma de la méthodologie d'appréhension des mécanismes de corrosion en milieu anoxique**

Deux parties peuvent être distinguées : la caractérisation physico-chimique du système de corrosion et l'étude des mécanismes de corrosion par le biais d'une étude de la réaction cathodique.

Les objets corrodés en conditions naturelles forment des systèmes complexes. Leur hétérogénéité est due d'une part à celle du milieu d'enfouissement à un instant donné, et d'autre part, à l'évolution qu'a pu subir ce dernier sur une échelle de temps pluriséculaire. Afin de caractériser finement l'ensemble du système, une méthodologie inspirée de celle déjà mise en place par Neff [3], Véga [26] et Réguer [76] a été mise en œuvre et étendue à l'étude du site. La Figure II-2 présente le schéma selon lequel le système de corrosion a été caractérisé dans cette étude. La première étape concerne la caractérisation du milieu d'enfouissement. Pour cela, des mesures *in situ* sont effectuées directement dans le sol et dans l'eau de site par l'intermédiaire de piézomètres mis en place sur le site archéologique. Des analyses d'eau *ex situ* ont également été réalisées en vue de compléter cette caractérisation. Cette partie de l'étude nécessite l'utilisation de nombreuses techniques de chimie analytique. La mise en œuvre de l'instrumentation ne sera pas détaillée ici, et plus de précisions sur celle-ci sont présentés dans la partie annexe (cf. Annexe 1).

En parallèle, des objets sont prélevés sur le site. Afin de limiter l'influence de leur remise à l'air, le prélèvement se fait autant que possible en motte et les objets sont stockés dans de l'éthanol absolu, ce qui permet de réduire les transformations de phases dues au contact avec l'humidité de l'air.

Les échantillons massifs sont analysés selon des sections transversales afin de permettre une observation directe de l'intégralité du système de corrosion. Après une mise en résine à froid dans une résine époxy à deux composants, le polissage manuel est conduit sous éthanol pour éviter une

transformation des phases de corrosion au contact de l'eau. Sur certains objets, une attaque métallographique effectuée à l'aide des réactifs Nital et Obeloffer a permis d'identifier les structures de la matrice métallique. Par ailleurs, une attention particulière a été portée sur l'étude du MT sur lequel de la microspectroscopie d'absorption (micro-XAS) des rayons X sous rayonnement synchrotron a été effectuée localement dans la couche, afin d'y déterminer la valence du fer. En première approche, les observations en Microscopie Optique (MO) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permettent d'appréhender la morphologie du système de corrosion, de mesurer les épaisseurs des couches ainsi que de détecter la présence d'éventuelles hétérogénéités telles que les fissures et pores. Dans un second temps, des analyses élémentaires sont réalisées. Pour cela, l'utilisation de la Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) couplée au MEB sur des échantillons carbonés permet de détecter la présence d'éléments majeurs présents dans le système. De plus, la microfluorescence X (micro-XRF pour micro X ray Fluorescence) permet de détecter des éléments à des plus faibles teneurs. Cette étape est complétée par une étape de caractérisation structurale des phases à l'aide d'un couplage entre la microspectrométrie Raman (micro-Raman) et la microdiffraction des rayons X (micro-DRX), cette dernière étant effectuée sur des lames minces de 100 micromètres d'épaisseur. En outre, afin d'identifier la présence d'une éventuelle couche passive à l'interface entre le métal et la CPD, une étude à l'échelle nanométrique de cette interface a été effectuée en Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur une lame mince de 100 nanomètres d'épaisseur. La modélisation thermodynamique a permis de valider la concordance des mesures effectuées sur le terrain et des phases formées dans le système.

En parallèle de la caractérisation physico-chimique sur coupe transversale, le comportement électronique global de certains objets a été étudié. Pour cela, un montage spécifique a été mis en place afin d'effectuer des mesures de Spectroscopie d'Impédance (IS) en milieu mercure. La combinaison de techniques de mesure de résistivité, d'analyses physico-chimiques morphologiques, élémentaires et structurales des objets corrodés a permis de proposer des faciès de corrosion type, formés en milieu anoxique.

Une fois le système de corrosion appréhendé, l'étude de ses propriétés électrochimiques a été effectuée par un travail approfondi sur la réaction cathodique. La méthodologie utilisée pour cela est présentée sur la Figure II-3. Dans un premier temps, le comportement électrochimique du système de corrosion a pu être étudié à l'aide d'un montage spécifique permettant de suivre électrochimiquement le comportement d'un objet archéologique dans un milieu anoxique et saturé. En outre, des expérimentations en milieu marqué ont été réalisées. D'une part, la remise en corrosion d'objets en milieu cuivrique a permis d'identifier les sites de consommation des électrons dans la couche. Et d'autre part, leur remise en corrosion en milieu deutéré a permis d'identifier les sites de précipitation des phases.

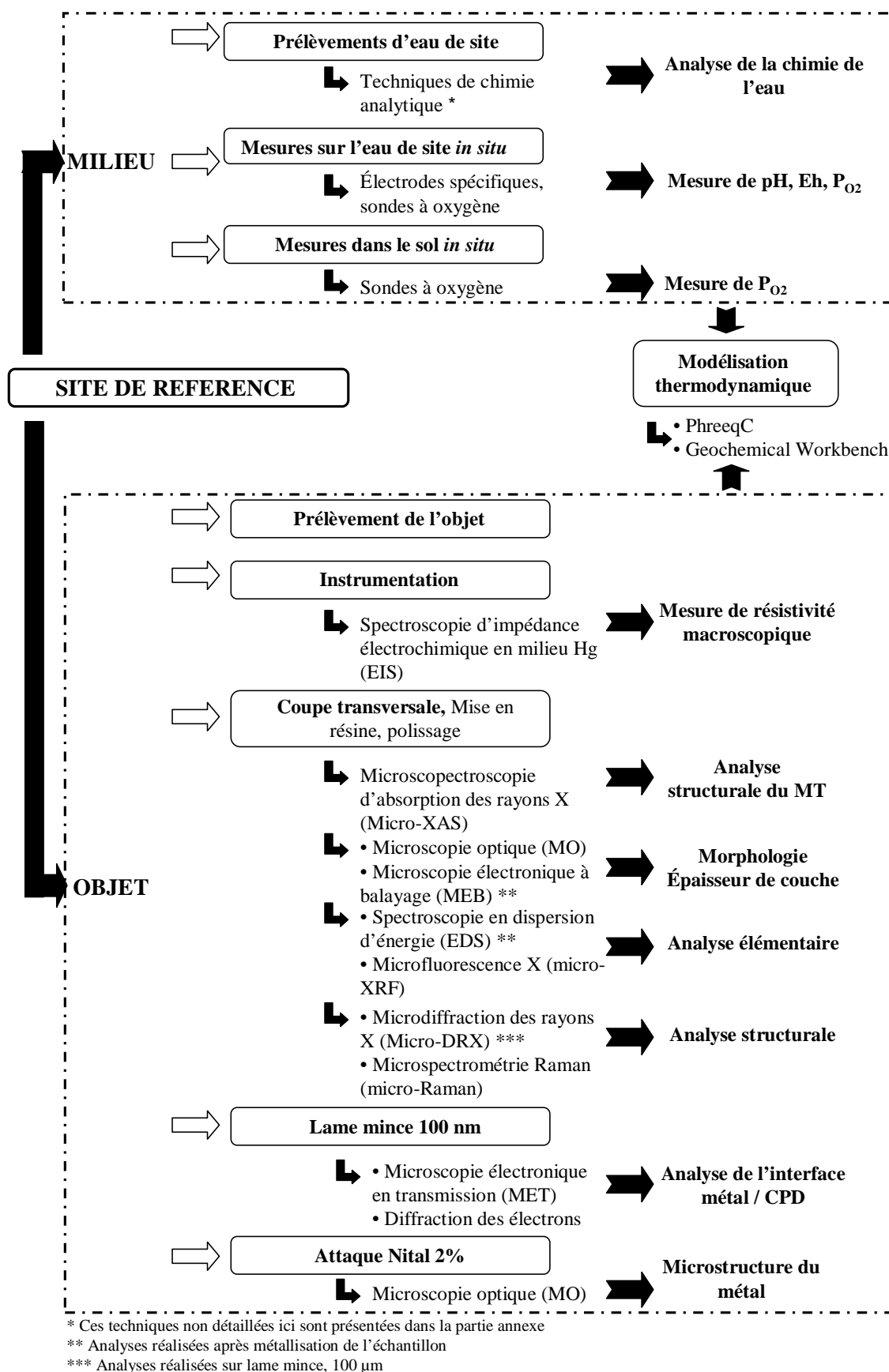


Figure II-2 : Schéma de protocole de caractérisation du système de corrosion, du milieu d'enfouissement à l'objet

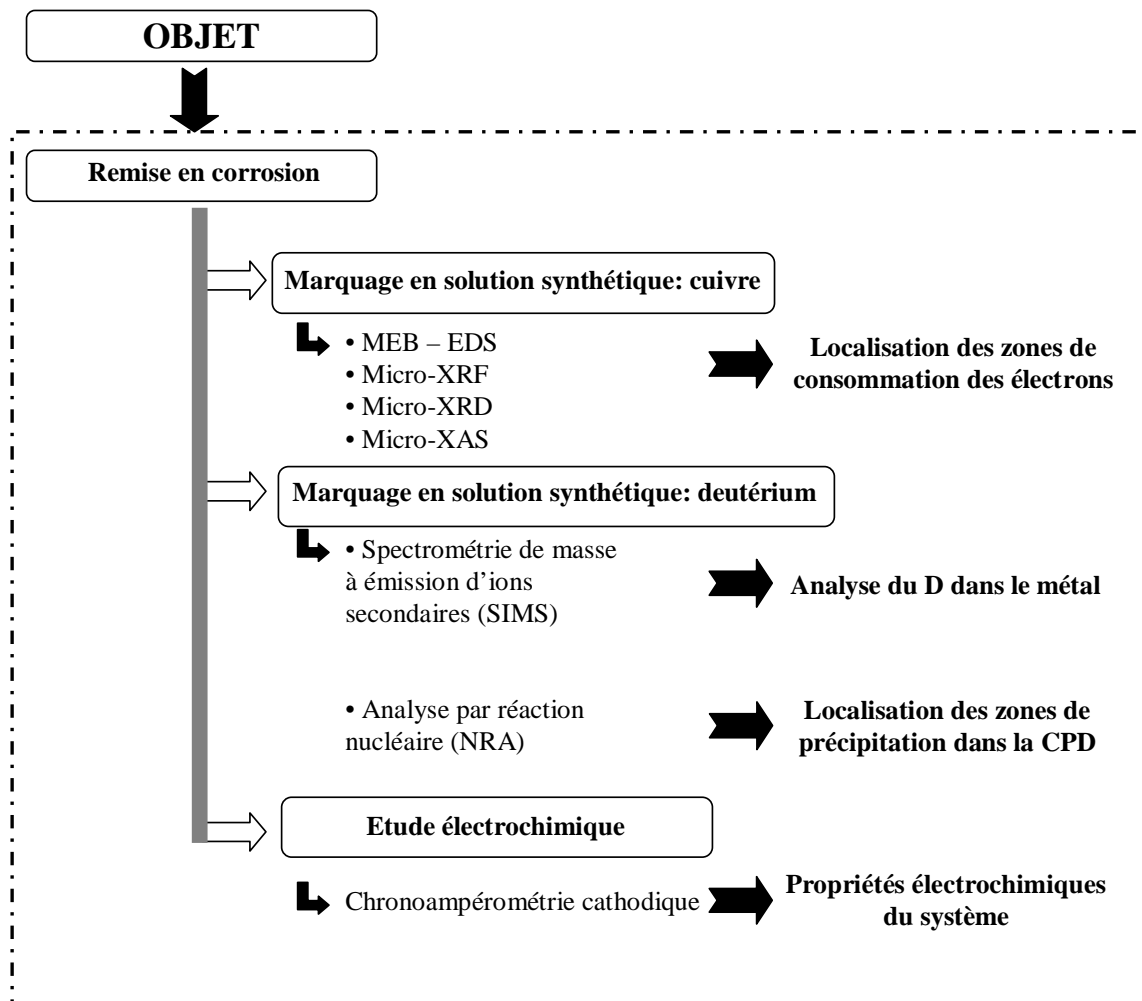


Figure II-3 : Schéma de protocole d'étude de la réaction cathodique

## II.2. Corpus expérimental

### II.2.1. Le site de Glinet

Le site d'étude retenu est le site archéologique de Glinet. Il s'agit d'un site de production de fonte et d'acier localisé en Haute Normandie et en activité au 16<sup>ème</sup> siècle [117]. Il a semblé pertinent de le sélectionner pour plusieurs raisons. Tout d'abord, une partie de ce site est saturée en eau du fait de la présence d'une retenue en amont permettant d'alimenter les installations sidérurgiques. De plus, le sol y présente une couleur bleue caractéristique d'un environnement réducteur [26]. Enfin, des études ont déjà porté sur des objets prélevés sur ce site [3, 26, 76] et une caractérisation du milieu d'enfouissement avait alors été partiellement réalisée [26]. D'après l'identification des faciès de corrosion sur certains objets, la présence de phases pouvant se former en milieu anoxique, telle que la sidérite, avait été révélée.



**Figure II-4 : Vue du haut-fourneau du site archéologique de Glinet, vue d'une poutre située à proximité de la zone de prélèvement d'objets saturée en eau**

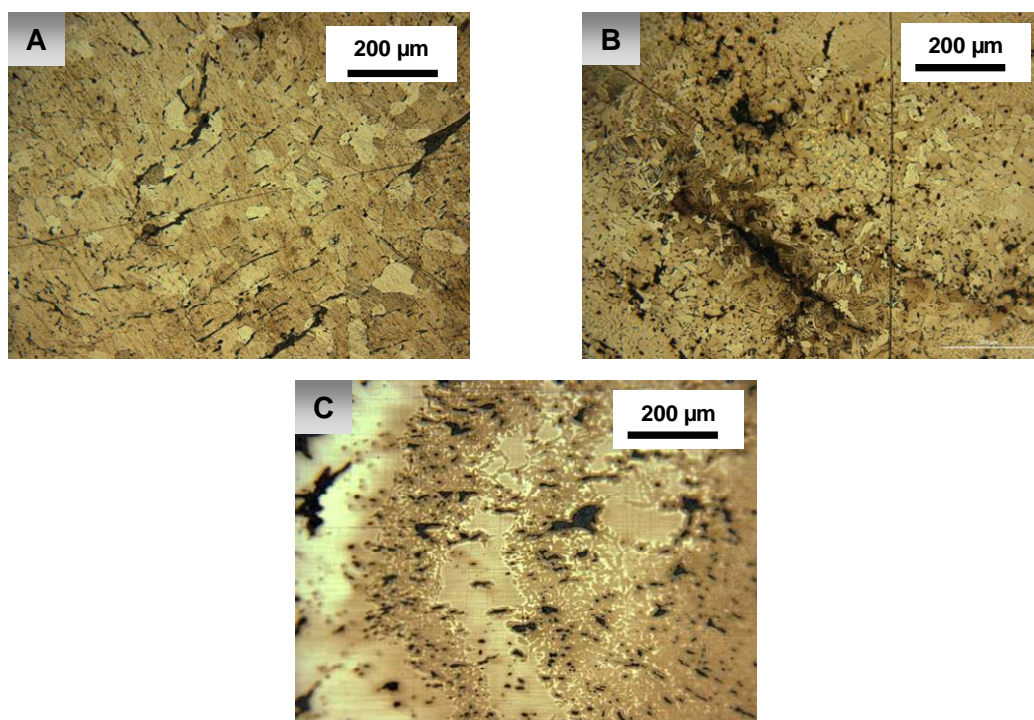
### II.2.2. Le corpus d'objets archéologiques ferreux

Seize clous provenant du site de Glinet ont été prélevés pour analyses en août 2007 et 2008 (Figure II-5) au voisinage du piézomètre 11 (cf. Figure III-1). Dans leur nomenclature, les deux premiers chiffres correspondent à l'année de prélèvement.



**Figure II-5 : Echantillon GL07-45, prélevé sur le site de Glinet en 2007**

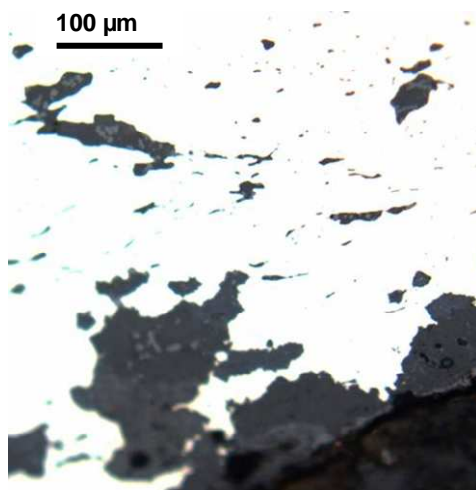
Le substrat métallique a été analysé par métallographie sur trois de ces clous. Après polissage aux papiers SiC (80-4200) et pâte diamantée (3 et 1  $\mu\text{m}$ ), les attaques ont été effectuées à l'aide du réactif Nital 2% (2 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol). Elles permettent de révéler la présence de ferrite et de zones carburées dans le métal [118] par dissolution différentielle des différentes phases et hétérogénéités (Figure II-6-A et B). Le réactif Oberhoffer [119] a également été utilisé. Il provoque un dépôt de cuivre de façon préférentielle sur les zones du substrat métallique de moindre teneur en phosphore et/ou en arsenic [25, 120] et permet de révéler leurs hétérogénéités de concentration (Figure II-6-C). Dans le cadre de cette étude, les caractéristiques métallographiques des objets sont en accord avec celles obtenues lors des travaux de Neff [3] et celles de Véga sur les objets en fer [26]. Les attaques ont mis en évidence des aciers hypoeutectoïdes avec des teneurs en carbone allant de 0,05% à 0,5%<sub>mas</sub> (Figure II-6 B). La répartition de ces zones à teneur en carbone variable est hétérogène dans le substrat métallique (Figure II-6). De plus certaines d'entre elles présentent les structures fantômes caractéristiques de la présence de phosphore.



**Figure II-6 : Microphotographie optique, métallographie effectuée sur des clous du corpus, A= faciès de type ferrite, teneur en carbone < 0,05 % (attaque Nital), B= faciès de type ferrito-perlitique, teneur en carbone = 0.4 % (attaque Nital), C= Structure fantôme caractéristique de la présence de phosphore (révélé par le réactif Oberhoffer)**



Par ailleurs, de nombreuses inclusions non métalliques ont été identifiées dans le substrat métallique (Figure II-7). Ces inclusions sont multiphasées et contiennent notamment l'eutectique fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , gris foncé) - wüstite ( $\text{FeO}$ , globules clairs) [3, 26]. Elles sont de tailles variées, pouvant aller de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. En outre, selon la zone considérée dans le métal, la propreté inclusionnaire y est variable.



**Figure II-7 : Microphotographie optique, inclusions dans la matrice métallique, GL07-30**

Au sein d'un même objet, la structure du substrat métallique apparaît comme étant très hétérogène, comme le soulignent les microphotographies présentées Figure II-6 et Figure II-7. Il n'est cependant pas apparu de différence dans les faciès de corrosion qui puisse être corrélée à des variations de la nature du substrat métallique. Nous pouvons donc considérer que sur les objets analysés dans cette étude, la composition du substrat métallique ne joue pas de rôle significatif dans les processus de corrosion.

## **II.3. Caractérisation physico-chimique du système de corrosion**

### **II.3.1. Le milieu d'enfouissement**

Les détails de cette partie de l'étude ne sont que brièvement présentés ici (cf. Annexe 1). La caractérisation du site d'enfouissement a été effectuée selon une méthodologie mise en œuvre sur le site, visant à mesurer les paramètres pertinents dans la corrosion des objets. Pour cela, le site de Glinet a été instrumenté et quatre campagnes de mesures ont permis de suivre l'évolution de ces paramètres.

#### **a) Instrumentation du site**

L'instrumentation a été effectuée, d'une part de façon à collecter de l'eau et d'autre part, à mesurer le taux d'oxygène dans le sol. Ainsi, douze piézomètres ont été réalisés en effectuant

des fentes à intervalles réguliers sur des tuyaux en plastique bouchés. Ensuite, ils ont été enfouis dans le sol à environ un mètre de profondeur sur l'ensemble du site. Par ailleurs, des sondes à oxygène ont été mises en place à proximité des piézomètres à environ 50 centimètres de profondeur. Les mesures d'oxygène ont été effectuées à l'aide d'un capteur à fibre optique Presens Fibox 3 LCD v3 [121]. Les sondes ont été placées dans les piézomètres ou directement dans le sol à l'aide de cellules en verre. Le principe de la mesure d'oxygène repose sur celle de la luminescence de la molécule d'oxygène. Ce type de détecteur a une limite de détection allant jusqu'à 15 ppb d'oxygène.

#### b) Mesures *in situ*

Lors des quatre campagnes de mesures, le niveau d'eau a été relevé dans chaque piézomètre afin d'évaluer l'état de saturation du milieu. Par ailleurs, le pH et le potentiel redox ont été mesurés à l'aide de sondes spécifiques, cette dernière étant une électrode de platine. L'électrode de pH a été étalonnée à l'aide de solutions de pH 4,0 et 7,01, avant et après chaque campagne. De plus, la variation de température a été prise en compte lors de cette calibration. Pour l'électrode de potentiel, l'étalonnage a été réalisé par mesure du potentiel redox d'une solution étalon (-220 mV/Ag-AgCl) avant chaque campagne de mesures.

#### c) Analyse de la composition de l'eau de site

L'objectif de la caractérisation de l'eau de site est d'estimer l'influence de la composition chimique du milieu sur la corrosion des objets enfouis sur ce site. Des paramètres pertinents dans le contexte de la corrosion ont donc été sélectionnés. La teneur en fer total, ainsi que les pourcentages en  $\text{Fe}^{(II)}$  et  $\text{Fe}^{(III)}$  dissous ont été mesurés. Par ailleurs, les espèces carbonatées étant susceptibles de jouer un rôle prépondérant dans les processus de corrosion (cf. § I.3.2 b)), l'alcalinité du milieu a été analysée. Cette mesure ne permettant pas de différencier le carbone issu de molécules organiques de celui présent dans les espèces carbonatées, elle a été complétée par une quantification du carbone inorganique et organique. En outre, les concentrations en principaux cations ( $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{K}^+]$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$ ) et anions ( $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{F}^-]$ ) ont été mesurées. Les détails des analyses sont présentés en partie annexe.

### **II.3.2. Les objets archéologiques**

Dans cette partie, sont décrits les dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation physico-chimique des faciès de corrosion, permettant une description globale et locale des phases constituant les différentes couches. D'une part, des outils ont permis l'observation de leur

morphologie, tels que la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB). En outre, l'identification de la composition élémentaire est fondée sur l'utilisation de techniques d'analyse que sont la spectroscopie à dispersion en énergie (EDS pour *Energy Dispersive Spectroscopy*) couplée au MEB et la microfluorescence X (micro-XRF) sur le générateur à anode tournante du LAPA ainsi que sous rayonnement synchrotron. Enfin, les identifications structurales dans le contexte de l'étude se sont fondées sur l'utilisation de la microspectroscopie Raman (micro-Raman), la microdiffraction des rayons X (micro-DRX) sur le générateur à anode tournante, la microspectrométrie d'absorption des rayons X (micro-XAS) sous rayonnement synchrotron ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET). Nous avons choisi de présenter ces techniques suivant l'ordre de leur mise en œuvre au cours de l'étude d'un échantillon.

a) La microscopie optique (MO)

L'appareil utilisé est un microscope Olympus avec quatre objectifs à grossissement x5, x10, x20 et x50. Le système est couplé à une caméra qui permet l'acquisition numérique et qui multiplie par 10 le grossissement final.

Comme décrit dans le paragraphe II.2.2, le microscope optique est l'instrument couramment utilisé en métallographie, notamment après attaque chimique du métal, pour déterminer la structure du substrat métallique. Par ailleurs, il permet également de réaliser une première observation du système de corrosion selon une coupe transversale.

b) La microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie en énergie dispersive (MEB-EDS)

L'appareil utilisé est un Stereoscan 120 de Cambridge Instruments dans lequel les électrons sont accélérés par une tension de 15 kV. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par une couche de carbone d'environ 15 nanomètres d'épaisseur, ce qui permet l'évacuation des charges. Les images sont réalisées grâce à des détecteurs d'électrons secondaires (SE) ou retrodiffusés (BSE) situés dans la chambre d'analyse.

Cet appareil est couplé avec un détecteur EDS pour l'analyse de composition, de type Si-(Li). L'utilisation de fenêtre mince en béryllium, ainsi que d'un système d'acquisition spécifique, autorise des limites de détection basses pour les éléments semi légers. Grâce à ce système, les éléments Al, Si et P dans une matrice de fer sont détectés jusqu'à 0,5 %<sub>mas</sub>, avec une erreur relative d'environ 1%. De plus, il est possible de doser de manière fiable l'oxygène ( $\pm 2\%$ ) dans les produits de corrosion. Pour la

quantification, le détecteur est étalonné sur des échantillons de référence (magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )).

Le traitement des observations et analyses est réalisé à l'aide des logiciels IdFix<sup>TM</sup> et Maxview<sup>TM</sup>, conçus par Fondis Electronic. Deux techniques d'analyses sont principalement appliquées :

- des pointés d'analyses EDS qui permettent de déterminer les éléments présents sur une zone analysée de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .
- des cartographies X de répartition des éléments qui permettent de mettre en évidence les hétérogénéités dans l'échantillon. L'acquisition se fait point par point et pour chaque élément, l'intensité du pic mesuré est reportée sous forme de niveau de couleur.

Le principe de fonctionnement du MEB-EDS n'est pas rappelé ici. Celui-ci se trouve dans de nombreux ouvrages de référence dont celui d'Eberhart [122].

#### c) La microspectrométrie Raman

Deux appareillages ont été utilisés. Le premier est un Jobin Yvon Horiba, Labram Infinity et le second de la marque Renishaw est un Invia Reflex. Les deux appareils sont équipés d'un laser Nd : YAG émettant à 532 nanomètres. Celui-ci est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique qui permet d'analyser une surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  avec un objectif x 100, le plus couramment utilisé dans cette étude. La composante de diffusion Rayleigh est retirée du signal Raman grâce à des filtres Notch pour le premier, et Edge pour le second spectromètre. La combinaison de la distance focale, du réseau (1800 traits pour le premier et 2400 pour le second) et du CCD assure une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux configurations. Le travail sur les produits de corrosion du fer sensibles aux irradiations laser impose de limiter la puissance du laser à  $100 \mu\text{W}$  sur l'échantillon grâce à des filtres de densité optique, afin d'éviter les transformations de phases dues à un échauffement trop important lors de la mesure.

La calibration en énergie des spectromètres est effectuée à l'aide d'un cristal de silicium sur la bande à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps d'acquisition de chaque spectre est de l'ordre de 300 secondes. L'acquisition et le traitement des données sont effectués sur le logiciel Labspec pour le spectromètre Labram Infinity et sur le logiciel Wire pour l'appareil Invia.

Les spectres Raman obtenus sur les échantillons sont comparés à des spectres Raman de référence. Bien qu'il n'existe pas de table certifiée, certains travaux ont déjà été enregistrés concernant les phases d'oxydes ou hydroxydes de fer ([123] cité par [3]). Par ailleurs, une recherche bibliographique spécifique sur les spectres de phases carbonatées et soufrées d'intérêt pour cette étude a permis de compléter les données déjà obtenues lors de la thèse de Neff [71, 105] et Réguer [124] (Tableau II-1).

**Tableau II-1 : Bandes de vibration Raman de phases carbonatées et soufrées (les bandes principales sont indiquées en gras)**

| Références bibliographiques                       | Bernard et al. (2002) [125] | Pons (2002) [2] | Gabrielli et al. (2000) [126] | Savoye et al. (2001) [92] | Simspon et al. (1996) [90] | Saheb et al. (2008) [127] | Bourdoiseau et al. (2009) [57] |
|---|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Sidérite $\text{FeCO}_3$                          |                             |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )            | 282                         |                 |                               | 275                       | 290                        |                           |                                |
|   | 495                         |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | 520                        |                           |                                |
|   | 733                         |                 |                               |                           | 734                        |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | <b>1080</b>                |                           |                                |
|   | <b>1084</b>                 |                 |                               | <b>1082</b>               |                            |                           |                                |
|   | 1440                        |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Calcite, $\text{CaCO}_3$                          |                             |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )            | 284                         | 280             | 284                           |                           |                            |                           |                                |
|   | 712                         | 712             | 712                           |                           |                            |                           |                                |
|   | <b>1086</b>                 | <b>1084</b>     | <b>1086</b>                   |                           |                            |                           |                                |
|   | 1433                        |                 | 1434                          |                           |                            |                           |                                |
|   |                             |                 | 1747                          |                           |                            |                           |                                |
| Chukanovite $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ |                             |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )            |                             |                 |                               |                           |                            | 131                       |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | 200                       |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | 382                       |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | 498                       |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | 730                       |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | <b>1071</b>               |                                |
|   |                             |                 |                               |                           |                            | 1510                      |                                |
| Rouille verte carbonatée (RV(I))                  |                             |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )            |                             |                 |                               |                           | 157                        |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | 222                        |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | 260                        |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | <b>433</b>                 |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | <b>511</b>                 |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | 670                        |                           |                                |
|   |                             |                 |                               |                           | 1057                       |                           |                                |
| Mackinawite $\text{FeS}$                          |                             |                 |                               |                           |                            |                           |                                |
| Déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )            |                             |                 |                               |                           |                            |                           | 208                            |
|   |                             |                 |                               |                           |                            |                           | <b>256</b>                     |
|   |                             |                 |                               |                           |                            |                           | <b>298</b>                     |

Lors de la recherche bibliographique concernant l'identification des phases, il n'a pas été trouvé de données concernant les bandes de vibration Raman de l'hydroxycarbonate de fer ou chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Un couplage de la microspectrométrie Raman et de la micro-diffraction des rayons X nous a néanmoins permis d'identifier le spectre Raman de cette phase dans le cadre de cette étude [127, 128].

d) Les techniques utilisant les rayons X sur le générateur à anode tournante

Les techniques analytiques fondées sur les rayons X dans le contexte de cette thèse sont la fluorescence et la diffraction, associées à un microfaisceau de rayons X ; on parle alors de microfluorescence X (micro-XRF) et de microdiffraction des rayons X (micro-DRX). Elles ont été utilisées d'une part pour l'identification des phases dans les systèmes de corrosion et d'autre pour y effectuer des cartographies de répartition élémentaire, et en particulier du cuivre (cf. § II.6.3 a)).

Le dispositif mis en place au LAPA (anciennement Laboratoire Pierre Süe) permet d'obtenir un faisceau de rayons X de taille micrométrique (largeur à mi-hauteur :  $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) et de coupler simultanément sur un échantillon l'analyse élémentaire par micro-XRF, avec une limite de détection de l'ordre de 50 ppm (pour le cuivre dans nos matrices ferreuses), et structurale par microdiffraction des rayons X. Le montage microfaisceau de micro-XRF permet d'effectuer des pointés, des cartographies ou des profils élémentaires des éléments lourds. Pour la détection du cuivre dans le système de corrosion, des cartographies de répartition du cuivre et du fer ont été effectuées avec des pas de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  et des temps d'analyse de 100 à 600 secondes par pas.

Le générateur de rayons X se compose d'une enceinte sous vide dans laquelle sont placés une anode (la cible) et un filament qui produit des électrons. L'interaction entre ces électrons et la cible produit les rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément constitutif de cette cible.

Le générateur de rayons X est une anode tournante au Molybdène ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$ ,  $E_{\text{K}\alpha 1} = 17,48 \text{ keV}$ , flux  $\sim 10^6 \text{ photons.s}^{-1}$ ). Les paramètres d'utilisation sont une différence de potentiel de 55 kV entre le filament et l'anode pour accélérer les électrons et un courant de 21 mA, soit une puissance de seulement 1,155 kW qui permet de travailler en foyer fin (100 micromètres). Le faisceau de rayons X issu de l'anode est limité par un diaphragme en platine d'un diamètre de 30 micromètres, ce dernier jouant le rôle de source secondaire par rapport à l'optique placée en aval. Cette optique (XENOCs®) se compose d'un miroir toroïdal sur lequel a été déposée une multicouche (W/Si). Le faisceau qui est alors réfléchi en incidence rasante ( $0,7^\circ$  pour les photons X du molybdène) par la multicouche est rendu monochromatique (élimination de la raie  $\text{K}_\beta$ ).

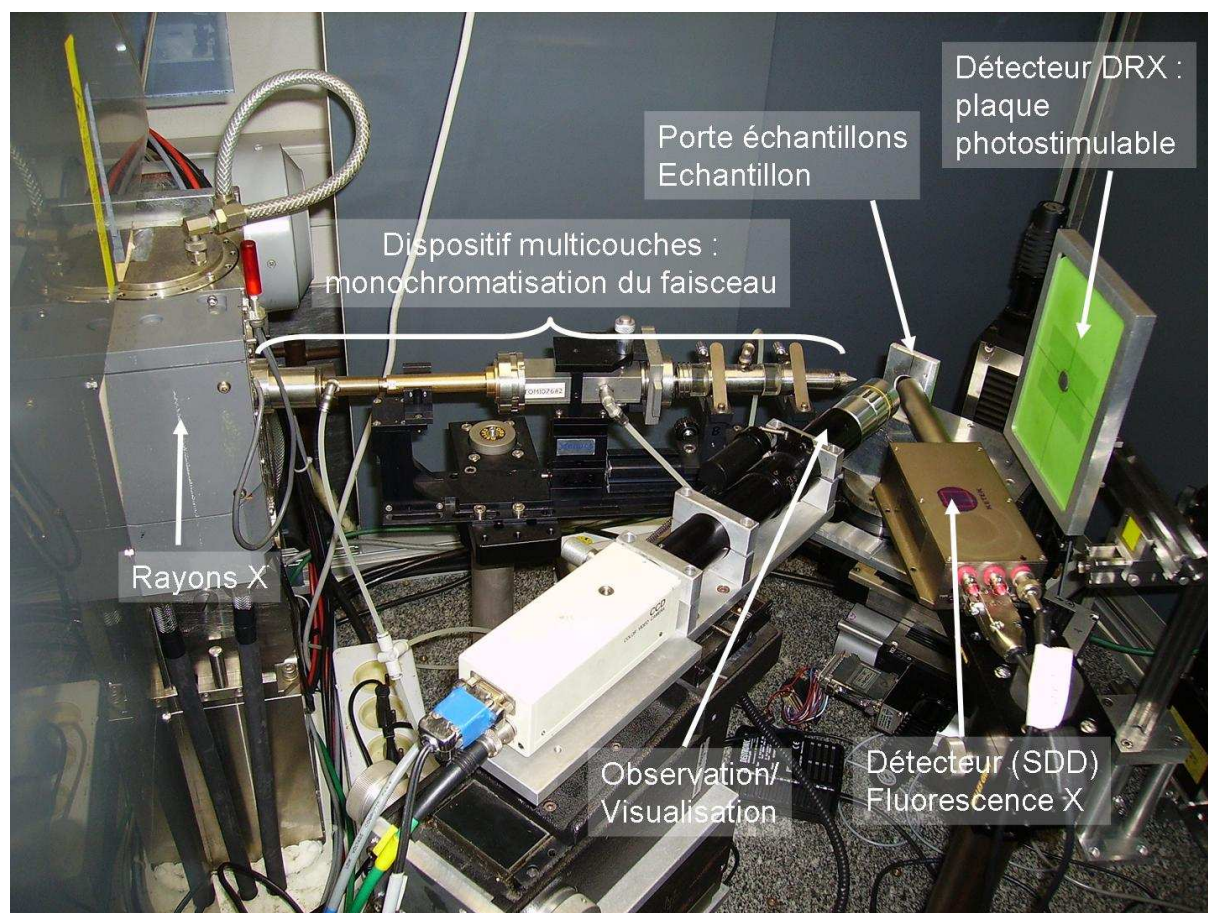
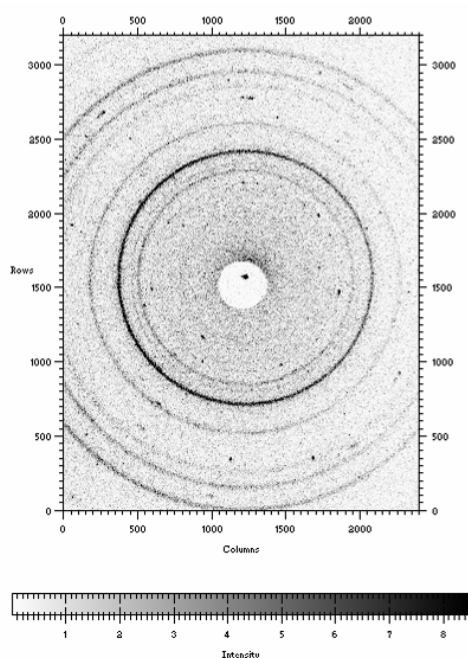


Figure II-8 : Photographie du montage microfaisceau utilisée pour la détection des rayons X

Pour la détection de photons, on dispose d'un détecteur à base de semi-conducteur sous forme de cristal de silicone (SDD : Silicon Drift Detector). Ce cristal est soumis à une tension de polarisation de l'ordre de quelques Volts et fonctionne en mode de dispersion en énergie. Le détecteur est placé à  $90^\circ$  du faisceau incident afin d'augmenter le rapport signal/bruit et l'échantillon est placé à un angle de  $45^\circ$  par rapport au faisceau de rayons X et au détecteur. Les analyses de micro-XRF se font en réflexion et celles de micro-DRX en transmission.

Pour les mesures de fluorescence, l'acquisition du spectre est traitée par le logiciel WinAxil (Canberra Eurisys). Un spectre de fluorescence mesuré en dispersion d'énergie se présente sous la forme suivante : en abscisses sont reportées les énergies des photons caractéristiques des éléments détectés dans l'échantillon et en ordonnées sont reportées les intensités qui en première approximation correspondent à la concentration de ces éléments.

Pour l'analyse par micro-DRX, les rayons X sont collectés en transmission par un détecteur 2D de type « image plate » (Fuji). Le temps d'exposition pour chaque diffractogramme est compris entre une et trois heures. L'image acquise est numérisée avec un scanner Molecular Dynamic (taille du pixel :  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) et présente des cercles de diffraction en deux dimensions (Figure II-9).



**Figure II-9 : Exemple de cliché de diffraction obtenu sur l'image plate**

Les paramètres géométriques utiles pour l'intégration des signaux de micro-DRX sont rassemblés dans le Tableau II-2. En outre, la calibration est effectuée sur un composé de référence, tel qu'une poudre de silicium ou d'alumine.

**Tableau II-2 : Paramètres du montage de micro-DRX**

|   |        |
|---|--------|
| Contamination de la $K_{\beta}$         | < 0,3% |
| Divergence                              | 0,30°  |
| Angle faisceau – Imaging plate          | 90°    |
| Angle échantillon - Imaging plate       | 45°    |
| Distance nez de l'optique – échantillon | 50 mm  |
| Distance échantillon - Imaging plate    | 14 mm  |

Pour obtenir des diagrammes donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction  $I=f(\theta)$ , exploitables par les programmes classiques de dépouillement, une intégration circulaire des cercles de diffraction est effectuée. Le programme employé est FIT2D (version 12.077, A. P. Hammersley) [129] développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Une fois le diffractogramme extrait, il est exploité à l'aide du logiciel de traitement DiffracPlus Eva. Les diffractogrammes sont alors indexés par comparaison de la position et de l'intensité des pics avec ceux fournis par la base de données JCPDS. Ceci permet de remonter à l'identification de la phase analysée puis à la structure cristalline.



e) Les techniques utilisant les rayons X sous rayonnement synchrotron

L'utilisation de techniques d'analyses de rayons X sous rayonnement synchrotron permet d'augmenter le flux de photons en surface des échantillons par rapport à celles effectuées sur le générateur à anode tournante. En conséquence, les temps d'acquisition sont plus courts et la sensibilité de cette technique est plus élevée. De plus, il est possible de changer l'énergie, ce qui a notamment permis de réaliser des acquisitions autour d'un seuil d'absorption.

La micro-XRF sous rayonnement synchrotron a été utilisée pour étudier la distribution du cuivre dans la couche (cf. § II.6.3 a)). Par ailleurs, cette technique a également permis de repérer les zones d'intérêts qui ont été analysées par micro-XANES (pour *X-ray MicroAbsorption Near Edge Structure*). Ces dernières analyses ont été effectuées au seuil K du fer afin d'identifier la valence du fer dans le MT et au seuil K du cuivre pour identifier la valence de celui-ci dans le système de corrosion, dans le cadre des expérimentations en milieu marqué (cf. § II.6.3 a)).

- La microfluorescence X (micro-XRF)

Des cartographies de la distribution des éléments (fer, cuivre et calcium) ont été effectuées sur des coupes transversales d'échantillons, par micro-XRF sur la ligne SUL-X (Synchrotron Umwelt-Labor) du synchrotron ANKA (Angstromquelle Karlsruhe, Allemagne) ainsi que sur la ligne DiffAbs du synchrotron Soleil (Saclay, France).

Sur la ligne SUL-X, le faisceau est focalisé sur une surface de  $50 \times 30 \mu\text{m}^2$  par une optique focalisante constituée de deux miroirs en géométrie de Kirkpatrick–Baez. Les cartographies ont été effectuées avec un pas de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  et une durée de 2 secondes par point. Le monochromateur Si(111) a permis de sélectionner l'énergie pour l'analyse. Le spectre de fluorescence a été collecté par un détecteur Si(Li).

Sur la ligne DiffAbs, le faisceau est focalisé sur une surface de  $5 \times 7 \mu\text{m}^2$  par une lentille de Fresnel circulaire. Le flux incident mesuré par une diode mince, constituée de Si amorphe d'épaisseur  $10 \mu\text{m}$ , a été évalué à  $9.10^6 \text{ photons.s}^{-1}$ . Des cartographies de distribution des éléments (Fe, Cu, Ca) dans le système de corrosion ont été effectuées avec un pas de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  et une durée de 2 secondes par point. Le signal a été détecté par un détecteur SDD (Silicon Drift Detector).

- La microspectroscopie d'absorption des rayons X (micro-XANES)

Sur les zones d'intérêt définies sur les cartographies réalisées en micro-XRF, l'acquisition de pointés micro-XANES a été effectuée en mode fluorescence au seuil K du fer et du cuivre.

Les acquisitions des spectres d'absorption X ont été effectuées sur des poudres de référence ainsi que sur des coupes transversales d'échantillons anciens, en mode microfaisceau (20 x 20  $\mu\text{m}^2$ ). Les spectres acquis couvrent les intervalles d'énergie indiqués dans le Tableau II-3. Dans le contexte de l'étude, l'objectif était de déterminer la valence du fer et du cuivre ; pour cela, il était nécessaire de déterminer la position du seuil d'absorption. En conséquence, un pas de 0,3 eV a été effectué dans le domaine XANES, lors de la mesure et un pas plus élevé de 2 et 1 eV a été réalisé dans les domaines d'avant et d'après-seuil.

**Tableau II-3 : Paramètres d'acquisition des spectres de micro-absorption des rayons X**

|                          | <i>Avant seuil</i> | <i>XANES</i> | <i>Après seuil</i> |
|--------------------------|--------------------|--------------|--------------------|
| <b>Seuil K du fer</b>    | 6950 - 7060        | 7060 - 7160  | 7160 - 7410        |
|                          | Pas : 2eV          | Pas : 0,3eV  | Pas : 1eV          |
| <b>Seuil K du cuivre</b> | 8820 - 8930        | 8930 - 9030  | 9030 - 9280        |
|                          | Pas : 2eV          | Pas : 0,3eV  | Pas : 1eV          |

La position du seuil du fer (resp. du cuivre) permet d'obtenir des informations sur la valence de l'élément considéré. Pour ce faire, l'exploitation implique la calibration et la normalisation des spectres XANES.

- Calibration :

La calibration en énergie du monochromateur au seuil K du fer (resp. du cuivre) a été effectuée sur une feuille de fer métallique (resp. de cuivre), pour laquelle la position du premier point d'inflexion du seuil d'absorption est située à 7112 eV (resp. 8979 eV).

- Normalisation :

Les spectres XANES au seuil du fer (resp. du cuivre) ont été normalisés en plusieurs étapes avec le programme Athéna, selon la procédure suivante :

- Correction de l'auto-absorption

Certains des échantillons ayant été analysés en transmission et d'autres en fluorescence, il a été nécessaire d'effectuer des corrections sur ces derniers afin de pouvoir comparer les spectres.

- Normalisation de l'avant-seuil

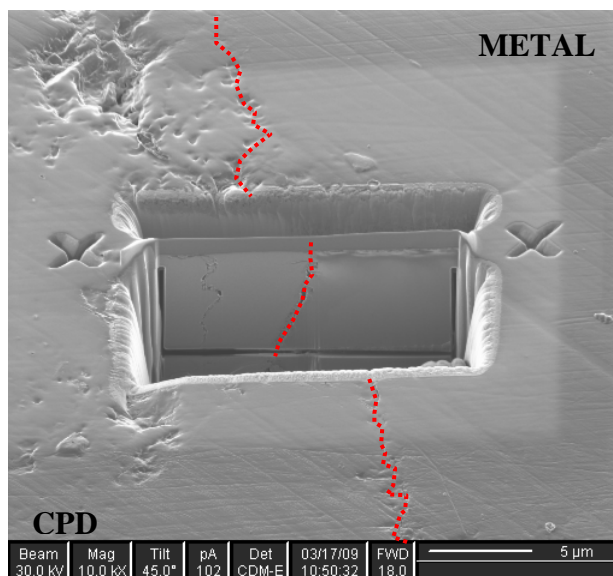
Cette étape consiste à éliminer le fond continu d'absorption par un ajustement de la région spectrale située avant le préseuil (de 6950 à 7060 eV pour le fer et 8820 à 8930 eV pour le cuivre) en utilisant une fonction affine et en la soustrayant au spectre.

- Normalisation de l'après-seuil

Le coefficient moyen d'absorption atomique de l'élément absorbant dans le domaine de 7160 à 7410 eV pour le fer (resp. 9030 à 9280 eV pour le cuivre) est modélisé par une fonction cubique de type « spline ».

f) La microscopie électronique en transmission (MET)

Dans le contexte de l'étude, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour étudier à l'échelle nanométrique l'interface entre le métal et une CPD formée sur un analogue archéologique. Une microphotographie de la zone étudiée sur un objet est présentée Figure II-10.



**Figure II-10 : Microphotographie effectuée au FIB de la lame mince réalisée sur l'échantillon GL08-16**

- Préparation de l'échantillon

La microscopie électronique en transmission nécessite que l'épaisseur de matière traversée par le faisceau n'excède pas 100 nanomètres. Une préparation spécifique est donc nécessaire. Celle-ci a été réalisée par FIB (*Focused Ion Beam*). Cette technique permet d'usiner l'échantillon en réalisant en parallèle une image ionique pour contrôler cet usinage grâce à un faisceau d'ions gallium.

Après avoir sélectionné la zone d'intérêt, le dépôt d'un film de platine d'environ un micromètre d'épaisseur permet de protéger la surface du matériau pendant l'amincissement. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit désiré. Ensuite, l'extraction de la lame et son transfert sur une grille MET, sont réalisés *ex situ* sous microscope optique, à l'aide d'une fine aiguille de verre chargée électrostatiquement.

- Observation en MET couplée à la diffraction des électrons

Les oxydes de fer sont généralement instables sous le faisceau électronique [130] et l'ensemble des observations et analyses ont été conduites au moyen d'un porte-objet refroidi à l'azote liquide qui maintient l'échantillon à une température de -150°C.

L'appareil utilisé est un Tecnai F20 équipé d'un canon à effet de champ couplé à une diode EDS. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope conventionnel à filament de tungstène. Lors de ces analyses, des images en champ clair et en champ sombre ont été acquises. La longueur de caméra utilisée pour réaliser les clichés de diffraction est de 120 centimètres. Pour les analyses en champ sombre, un tilt pouvant aller à plus ou moins 35° a été utilisé.

## II.4. Prévisions thermodynamiques

L'utilisation de modélisation thermodynamique a permis d'identifier les domaines de stabilité des espèces dans les conditions d'enfouissement au moment du prélèvement des objets. Elle a donc été également utilisée pour déterminer la convergence entre les phases identifiées dans les produits de corrosion et la caractérisation de l'eau de site.

Les modélisations ont été établies à l'aide des deux logiciels PhreeqC [131] et Geochemist Workbench utilisant une base de données thermodynamique cohérente adaptée en ce qui concerne le fer, de celle proposée par Chivot [28]. Comme il n'existe pas dans la littérature de constante thermodynamique de formation de l'hydroxycarbonate de fer  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , celle de la malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  a été utilisée [132]. Cette approximation est fondée d'une part sur le fait que les deux minéraux ont la même structure cristallographique [47], et d'autre part, sur le fait que le comportement chimique du fer et du cuivre sont proches. Ces codes permettent de calculer à la fois la spéciation de chaque espèce en solution en tenant compte des conditions physico-chimiques imposées (pH, Eh, teneurs en espèces dissoutes, équilibres de solubilité vis-à-vis de phases minéralogiques...), mais également des indices de saturation des minéraux, selon la relation (II-3) :

$$I.S. = \log\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{II-3})$$

Avec  $Q$  : produit de l'activité ionique et  $K$  : constante d'équilibre

Si  $I.S. < 0$ , la solution est sous-saturée par rapport au minéral et il y a dissolution du minéral

Si  $I.S. = 0$ , la solution et la phase solide sont à l'équilibre

Si  $I.S. > 0$ , la solution est sursaturée par rapport au minéral et il y a précipitation.

Etant données les erreurs expérimentales, il est raisonnable de penser que l'équilibre entre la solution et le minéral est atteint quand l'indice de saturation est compris entre -0,5 et 0,5.

Dans le cadre de cette étude, les concentrations ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés sur site ( $[Cl^-]$ ,  $[SO_4^{2-}]$ , TIC, TOC,  $[Si]$ ,  $[Na^+]$ ,  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Mg^{2+}]$ ,  $[K^+]$ ,  $[Fe]_{tot}$ , pH, Eh,  $[Fe^{(II)}]$ ,  $[Fe^{(III)}]$ ) sont utilisées comme données d'entrée. Concernant l'influence des espèces organiques, une analyse par chromatographie en phase liquide a permis d'identifier la présence majoritaire des ions oxalate (> 95% des acides organiques dosés). Ils ont été quantifiés par la suite, d'après les concentrations en carbone organique total selon la relation (II-4) [133] :

$$C_2O_4^{2-} = \frac{1}{2} TOC \quad (\text{II-4})$$

Le critère de convergence des modélisations est fondé sur le calcul d'électroneutralité en solution selon (II-5) :

$$Electroneutralité(\%) = \frac{\sum Z_{cations} \times Cations - \sum |Z_{anions}| \times Anions}{\sum Z_{cations} \times cations + \sum |Z_{anions}| \times Anions} \times 100 \quad (\text{II-5})$$

Compte tenu de l'erreur expérimentale sur les mesures, l'électroneutralité d'une solution est validée quand elle est inférieure à 10%. Dans ce cas, on peut considérer que la majorité des espèces aqueuses a été prise en compte.

Nous avons retenu les modélisations dans lesquelles l'équilibre de solubilité vis-à-vis de phases minéralogiques ( $I.S. = 0$ ) était atteint, tout en reproduisant les conditions observées *in situ* (Eh, pH, spéciation du fer, concentrations élémentaires...)

Le logiciel Geochemist Workbench a été utilisé plus particulièrement pour tracer les résultats des modélisations sous forme de diagrammes de Pourbaix ou de spéciation des espèces du fer.

## II.5. Etude du comportement électronique macroscopique du système

Afin de mesurer les propriétés électroniques macroscopiques du système de corrosion, un montage spécifique a été développé. Celui-ci est fondé sur des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en milieu mercure. L'immersion d'un objet dans le mercure qui est un fluide non mouillant, permet d'effectuer une mesure de l'ensemble du système. Par ailleurs, la mesure de résistance par spectroscopie d'impédance présente l'avantage de ne perturber que faiblement le système et donc de diminuer le risque de transformation de phases.

### II.5.1. Dispositif expérimental

Le potentiostat utilisé est un appareil de la marque Gamry (PCI4/300) qui permet le tracé de toutes les représentations des courbes d'impédance.

Afin d'utiliser l'objet archéologique comme électrode de travail, un contact électrique a été établi entre sa partie métallique et le potentiostat par le biais d'une soudure électrique avec un fil de cuivre. La Figure II-11 présente les différentes étapes de préparation de l'objet.

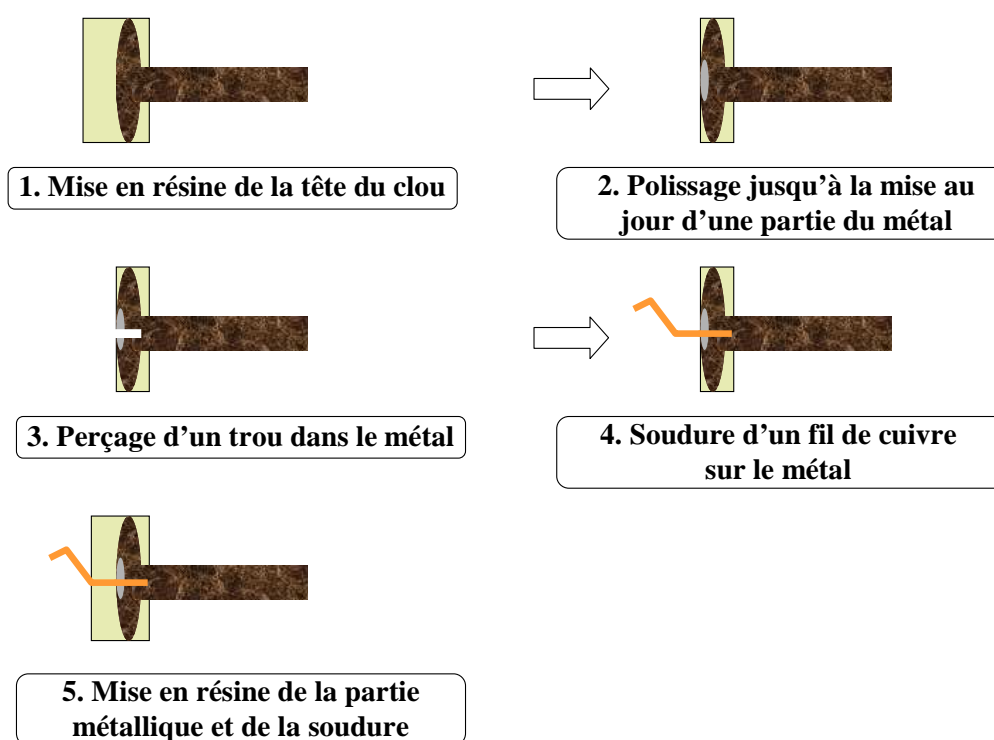
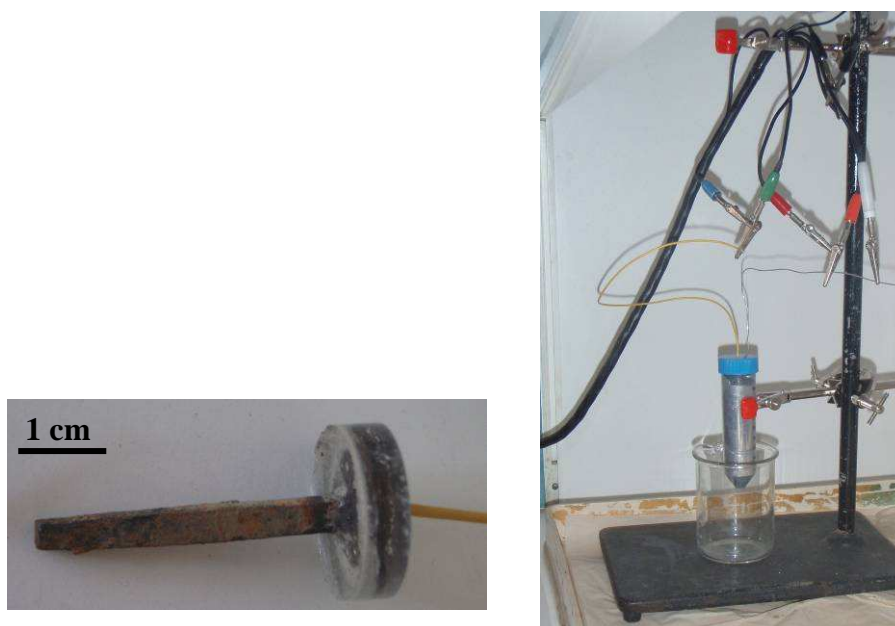


Figure II-11 : Etablissement d'un contact électrique sur un clou

Ensuite, l'objet archéologique est immergé dans du mercure. Les mesures d'impédance sont effectuées entre l'objet qui sert d'électrode de travail et un fil de platine plongé dans le mercure.



**Figure II-12 : Clou dont le métal est relié à un fil de cuivre multibrin, montage d'immersion pour la spectroscopie d'impédance en milieu mercure**

Les paramètres d'acquisition des diagrammes d'impédance sont résumés dans le Tableau II-4. Chaque mesure a été effectuée trois fois.

**Tableau II-4 : Paramètres d'acquisition des diagrammes d'impédance**

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Fonctionnement potentiostatique   | Fréquence initiale : $3 \cdot 10^5$ Hz  |
| Ajustement sur le potentiel libre | Fréquence finale : $1 \cdot 10^{-3}$ Hz |
| Attente de stabilisation          | Nombre de points par décade : 10        |

### II.5.2. Traitement des données

La mesure d'impédance électrochimique caractérise le comportement de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte (ici, le mercure). Afin d'étudier ce comportement, on cherche à déterminer le circuit électrique équivalent, constitué de dipôles électriques et dont le diagramme d'impédance correspond à celui enregistré expérimentalement.

Le recours à un circuit électrique équivalent facilite l'interprétation des mesures d'impédance électrochimiques. Cependant, plusieurs circuits électriques peuvent donner le même diagramme d'impédance, il est alors parfois difficile d'en déduire un mécanisme réactionnel unique [115]. Dans le

chapitre de résultats, nous reviendrons sur les circuits équivalents choisis spécifiquement pour simuler le comportement du système de corrosion des objets archéologiques.

## II.6. Etude de la réaction de corrosion

Dans cette partie, sont présentés les outils analytiques développés afin d'étudier la réaction ayant lieu lors du processus de corrosion. Alors que l'analyse physico-chimique se fonde sur l'utilisation de techniques classiques de caractérisation, l'étude de la réaction de corrosion a nécessité le développement de montages spécifiques de remise en corrosion en laboratoire. Dans un premier temps, des tests électrochimiques réalisés sur les objets ont permis d'identifier le comportement cathodique du système de corrosion. De plus, un marquage des sites de réaction a été utilisé pour déterminer d'une part les sites de consommation des électrons dans la CPD et d'autre part, ceux de précipitations des phases. Ces expérimentations ont été menées dans une eau de site synthétique.

### II.6.1. Synthèse de la solution de remise en corrosion

La caractérisation de l'eau de site a permis d'identifier les équilibres ainsi que les phases susceptibles de se former dans ce milieu (cf. § V.2). Ces données ont été utilisées de façon à reproduire en laboratoire une eau synthétique en équilibre avec les mêmes phases. Dans ce but, nous avons choisi de fixer les paramètres suivants : concentration en fer dissout, en ions carbonate, calcium et chlorure. La composition de l'eau de site synthétique est présentée dans le Tableau II-5.

**Tableau II-5 : Paramètres de la solution synthétique de Glinet**

|   | [Fe <sup>2+</sup> ]  | [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] | [Ca <sup>2+</sup> ]  | [Cl <sup>-</sup> ]   |
|---|--|----------------------------------|----------------------|----------------------|
| <b>Concentration cible (mol.L<sup>-1</sup>)</b> | 1.10 <sup>-5</sup>   | 7,8.10 <sup>-3</sup>             | 3,5.10 <sup>-3</sup> | 3,5.10 <sup>-4</sup> |
| <b>Sel utilisé</b>                              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | NaHCO <sub>3</sub>               | CaSO <sub>4</sub>    | NaCl                 |

Afin d'imposer des conditions anoxiques sans induire une décarbonatation de la solution, un dégazage a été effectué à l'aide d'un mélange d'azote et de dioxyde de carbone à 5%. D'après la loi de Henri, une relation existe entre la pression partielle en dioxyde de carbone et la concentration en carbonate dissout.

$$[H_2CO_3] = \alpha P_{CO_2} \text{ avec } p\alpha = 1,46 \text{ d'après la base de données de PhreeqC [131]} \quad (\text{II-4})$$

Pour une solution de pH 7, si on impose une pression de 1,3 bar d'un mélange de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans l'autoclave, les espèces carbonatées gazeuses sont à l'équilibre avec les espèces carbonatées en



solution. La résistivité de la solution calculée à partir de la concentration en espèces dissoutes est de 896  $\Omega$ .cm.

La Figure II-13 présente le diagramme de Pourbaix modélisé à partir de la chimie de la solution synthétique. Le pH de la solution étant de 6,6, celle-ci est en équilibre avec la sidérite pour un potentiel réducteur inférieur à -0,014V/ESH.

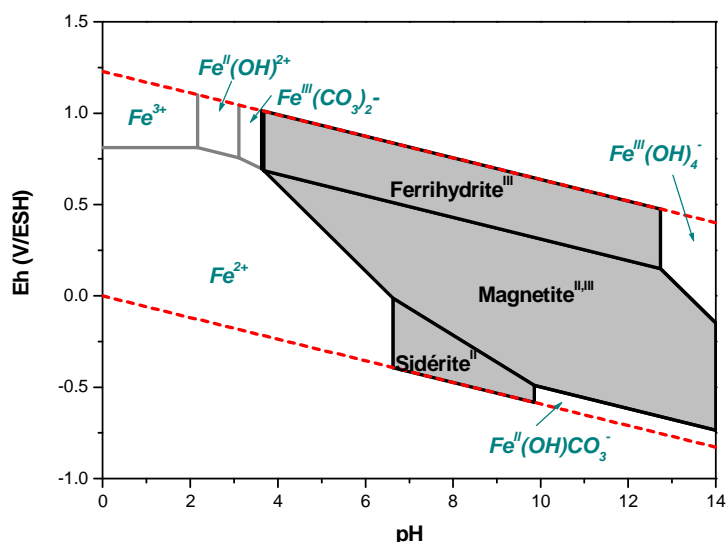


Figure II-13 : Diagramme potentiel-pH de l'eau de site synthétique

La résistivité de la solution a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans le domaine des hautes fréquences (Figure II-14). Sur l'échantillon GL07-44, la représentation de Nyquist fournit une valeur de résistance de la solution d'environ 300 ohms.

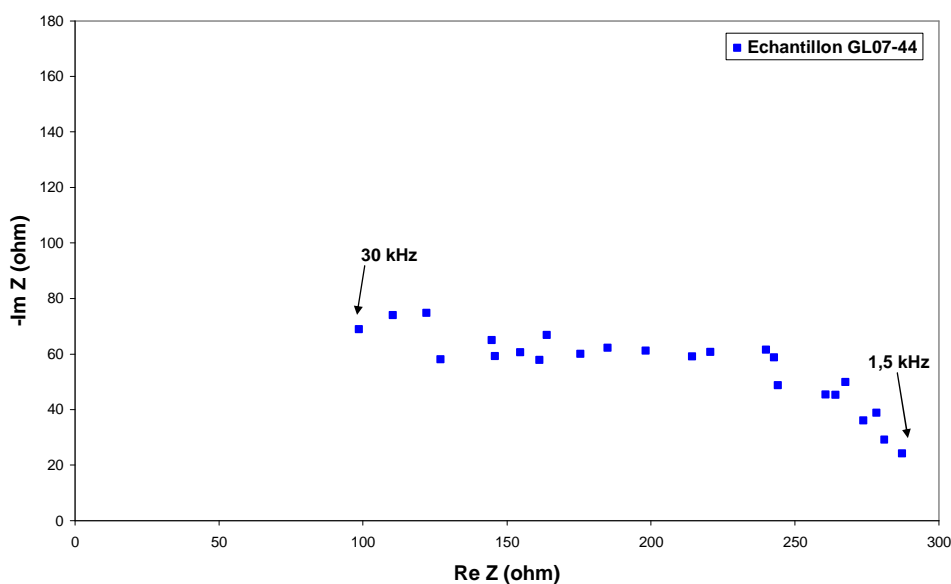
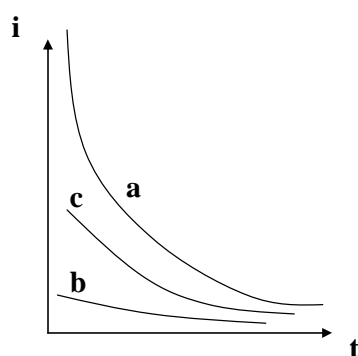


Figure II-14: Diagramme de Nyquist en hautes fréquences sur l'échantillon GL07-44 immergé dans la solution de site synthétique

## II.6.2. Etude du comportement électrochimique de la couche

Des essais de chronoampérométrie ont été réalisés sur des échantillons archéologiques. Les expérimentations ont été effectuées dans l'autoclave présenté dans le paragraphe II.6.3 a) en eau de site synthétique (cf. § II.6.1).

Le principe de la chronoampérométrie est d'enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps, l'électrode de travail étant maintenue à un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence. De telles expériences ont été réalisées pour étudier le comportement du système en régime stationnaire. De plus, la courbe d'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel donné renseigne sur le comportement électrique du système. La Figure II-15 présente l'allure des courbes  $i = f(t)$  dans les trois cas envisageables, à savoir celui d'un système rapide, quasi rapide et lent [134].



- a: réaction de transfert de charges rapide (contrôle cinétique par la diffusion)**
- b: réaction de transfert de charges lent (contrôle cinétique par le transfert de charges)**
- c: réaction de transfert de charges quasi rapide (contrôle mixte)**

Figure II-15 : Profils de la variation du courant  $i$  en fonction du temps  $t$  pour un saut de potentiel fixe

## II.6.3. Localisation des sites de réaction cathodique

La réaction cathodique de réduction de l'eau dans la CPD a été étudiée à l'aide de deux types de marquage. L'un a pour but, à l'aide de sels de cuivre, de localiser les zones de consommation des électrons. L'autre, à l'aide d'eau deutérée d'identifier les zones de précipitation de phases formées lors de la corrosion.

### a) Localisation des sites de consommation des électrons

Afin de localiser les zones de consommation des électrons dans la CPD, des ions cuivriques ont été introduits dans la solution synthétique sous forme de chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$  à une concentration de  $10^{-4}$  M. Le potentiel redox du couple  $\text{Cu}^{(II)}/\text{Cu}^{(0)}$  (0,33 V/ESH) étant proche de celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , les zones de réduction du cuivre sont potentiellement les mêmes que celles de l'eau

lors du processus de corrosion. De plus, le fait qu'il soit légèrement supérieur à celui de l'eau induit que la réaction de réduction du  $\text{Cu}^{(II)}$  est prépondérante devant celle de l'eau lors du marquage de la réaction.

Ce marquage a été testé dans deux types de conditions : premièrement en laissant librement évoluer le système et deuxièmement en imposant un potentiel cathodique afin de forcer la réduction du cuivre. Pour ces deux expérimentations, des montages spécifiques ont été développés. Au terme d'immersions réalisées avec ou sans imposition de potentiel, les échantillons ont été préparés selon des sections transversales. Les zones contenant du cuivre ont été identifiées en microscopie optique, en MEB-EDS et en micro-XRF sous le générateur à anode tournante et sous rayonnement synchrotron. La valence du cuivre a été déterminée dans ces zones par micro-DRX sous anode tournante et micro-XANES sous rayonnement synchrotron.

- Montage expérimental de remise en corrosion en milieu anoxique sans suivi électrochimique

Le schéma du montage expérimental utilisé est présenté sur la Figure II-16. Trois autoclaves ont été montés en parallèle afin de pouvoir effectuer plusieurs immersions en même temps (§ II.6.3 b)). Dans un premier temps, les échantillons sont déposés dans les autoclaves contenant l'eau synthétique. Ensuite, les solutions sont dégazées pendant une nuit à l'aide d'un mélange gazeux  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  contenant 5% de  $\text{CO}_2$ , le flacon laveur situé en sortie du montage permettant d'éviter une remontée de gaz. Enfin, une légère surpression est imposée et ajustée à l'aide de la vanne de réglage fin dans l'autoclave pour minimiser le risque de fuite. En effet, dans le cadre de l'étude concernant les mécanismes de corrosion en milieu anoxique, il est particulièrement important de veiller à ce que l'air ne pénètre pas dans le milieu de corrosion. L'échantillon qui a évolué librement en milieu cuivrique a été immergé pendant 24 semaines.

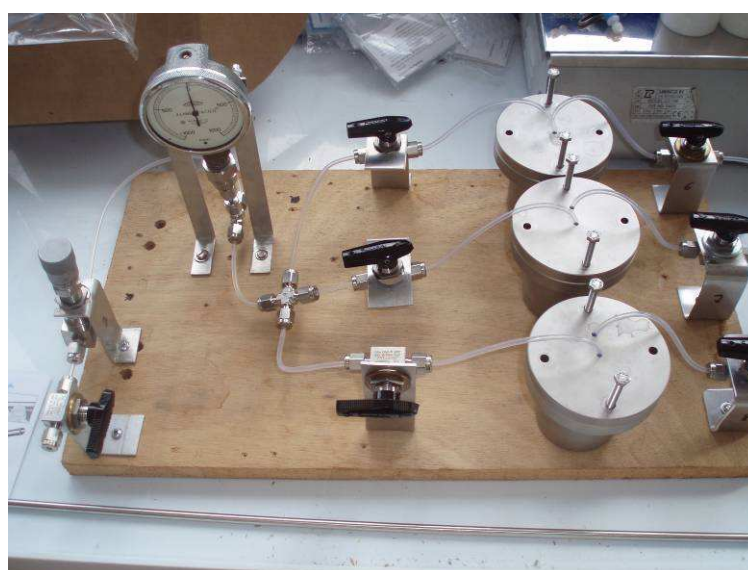
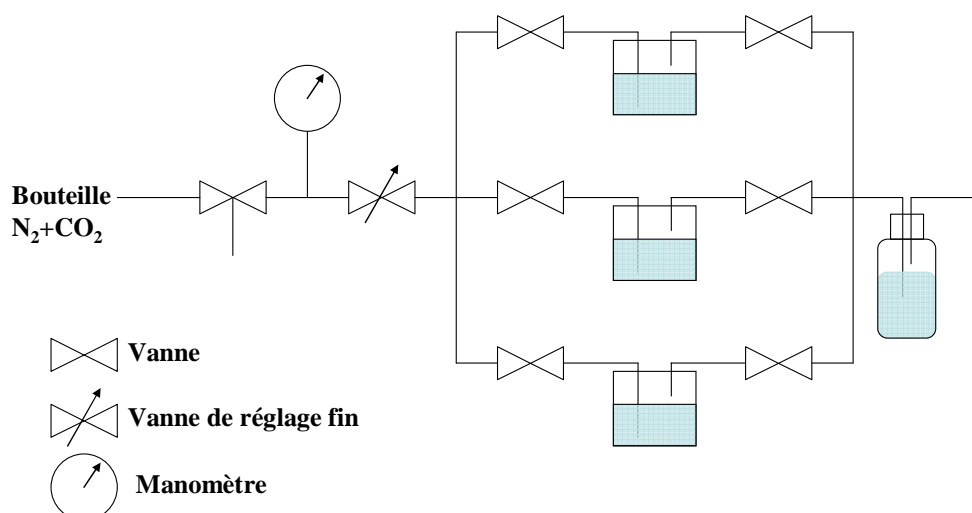


Figure II-16 : Schéma et photographie du montage de remise en corrosion en milieu marqué

- Montage expérimental de remise en corrosion en milieu anoxique avec suivi électrochimique

Dans le cas des expérimentations menées à potentiel imposé, un autoclave spécifique équipé pour le suivi électrochimique a été mis en place (Figure II-17). Le contact électrique entre le potentiostat et l'objet a été établi comme décrit dans le paragraphe II.5 et un montage classique à trois électrodes a été utilisé dans lequel l'analogue est l'électrode de travail, l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et une plaque d'acier inoxydable immergée dans la solution est utilisée en tant que contre-électrode. Le temps d'imposition d'un potentiel cathodique de -250 mV par rapport au potentiel libre est compris entre cinq jours et deux semaines.

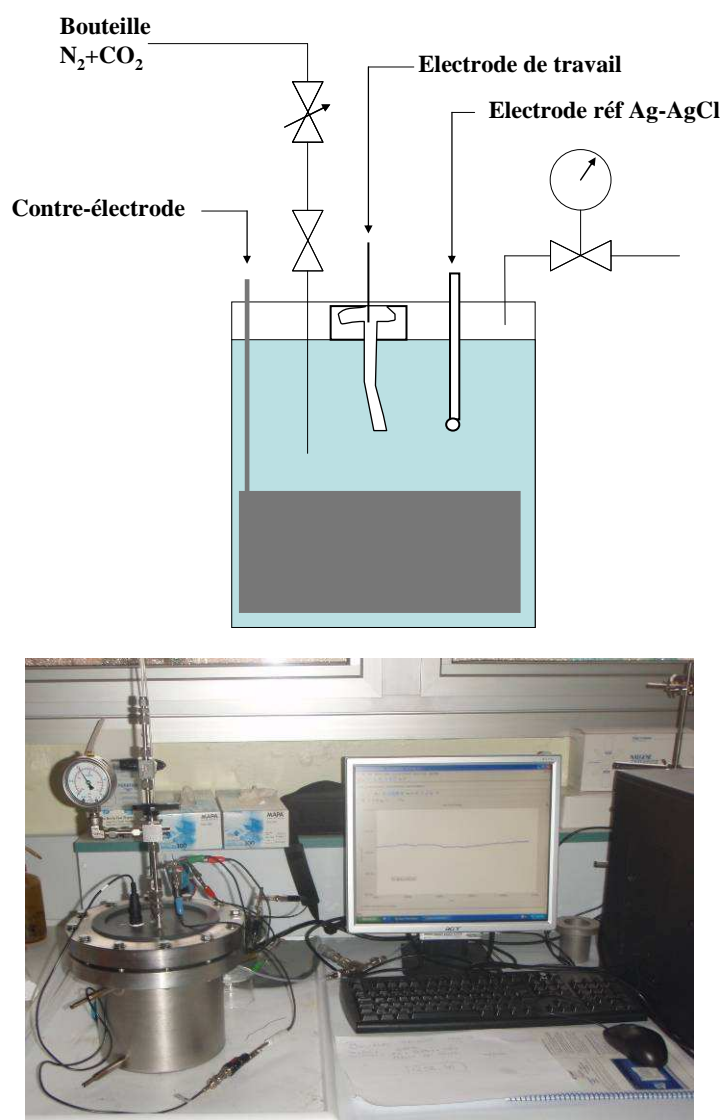


Figure II-17 : Schéma et photographie du montage équipé pour le suivi électrochimique en milieu anoxique

#### b) Localisation des sites de précipitation des phases

Comme dans le cas du marquage aux sels de cuivre, les échantillons ont été placés dans un autoclave sans suivi électrochimique, puis immergés dans une solution deutérée ( $D_2O = 99,95\%_{\text{mas}}$ ) anoxique de même composition que l'eau de site. Les échantillons ont été exposés pendant 7 et 24 semaines, puis découpés selon des sections transversales, polis et analysés par microsonde nucléaire et par spectrométrie de masse à émission d'ions secondaires (SIMS pour *Secondary Ions Mass Spectrometry*). La première technique a été utilisée pour déterminer les zones contenant un enrichissement en deutérium dans les couches de produits de corrosion, et la seconde, pour déterminer la présence de deutérium dans la partie métallique. Enfin, la détection du deutérium dans la structure des produits de corrosion a été effectuée par spectrométrie Raman.

- Localisation des zones de précipitation du deutérium dans la CPD par analyse par réaction nucléaire

Les analyses ont été réalisées avec la microsonde nucléaire du SIS2M [135, 136] dotée d'un accélérateur d'ions électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3650 du constructeur HVEC) d'une énergie nominale de 3,75 MV et pouvant délivrer des faisceaux de  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ . Cette installation comprend un système de focalisation (doublet électromagnétique type Heidelberg) et de balayage du faisceau. La chambre d'analyse est équipée d'un porte-échantillon associé à un goniomètre de précision.

- Conditions expérimentales

La stratégie d'analyse de l'isotope 2 de l'hydrogène se fonde sur l'observation du rayonnement induit par la réaction nucléaire exoénergétique  $d(^3\text{He},p)^4\text{He}$  détaillée dans le schéma ci-après (Figure II-18). Le principe de cette interaction est résumé de la manière suivante. Une particule incidente (un hélium-3) entre en collision avec le noyau de la particule cible (le deutérium), avec émission d'un produit de la réaction (un hélium-4) et d'une particule signature détectée (un proton). L'énergie des hélium-3 incidents a été choisie afin d'optimiser la probabilité de cette réaction selon les données de section efficace. Pour cette raison, la première série d'analyses sur les échantillons ayant été remis en corrosion pendant 7 semaines a été effectuée sous un faisceau de 3 MeV et la seconde sous un faisceau de 2,5 MeV. Un écran de Mylar d'une épaisseur de 50 micromètres est placé devant le détecteur pour arrêter les hélium-3 rétrodiffusés et permettre uniquement la transmission des particules les plus énergétiques issues des réactions nucléaires. En parallèle de l'analyse par réaction nucléaire, une analyse PIXE (pour *Particle Induced X-ray Emission*) a également été effectuée. Les rayons X émis conjointement par la cible pendant la mesure sont analysés par un détecteur de rayons X. Dans le cas des échantillons de l'étude, cette méthode permet de détecter les photons X du calcium et du fer induits par les particules du faisceau. Les développements des aspects théoriques des techniques d'analyse NRA sont largement décrits dans la littérature [137, 138].

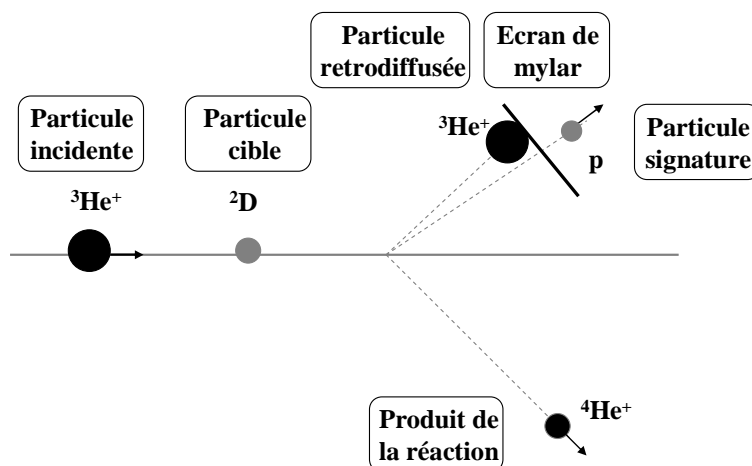


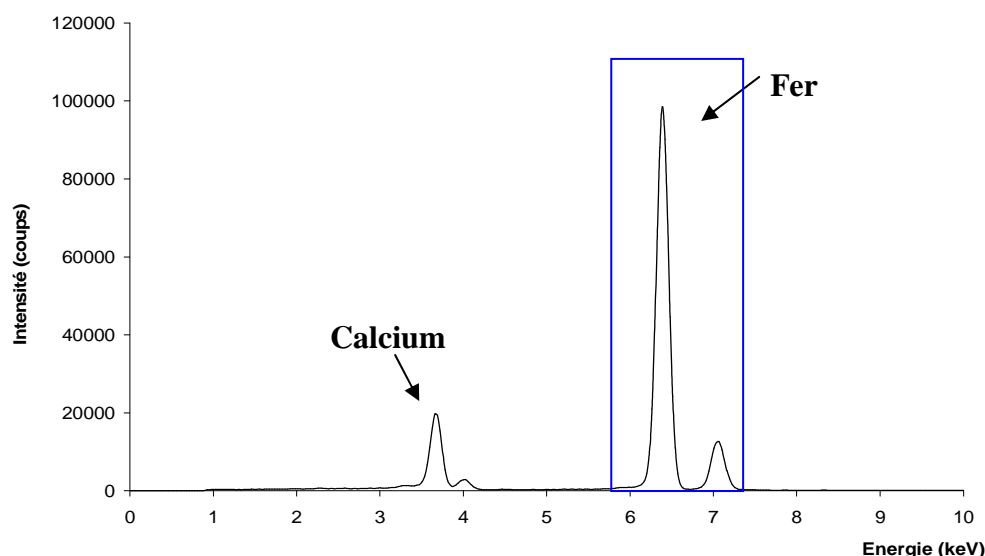
Figure II-18 : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA

Des cartographies ont été effectuées sur des zones de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  dans la CPD des échantillons immergés en milieu deutéré. La taille de faisceau est de  $5 \times 8 \mu\text{m}^2$  avec un pas d' $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . La durée d'acquisition d'une cartographie s'étend entre deux et quatre heures. En chaque point de la cartographie, il est possible d'obtenir les spectres PIXE et NRA correspondants.

- Méthodologie de traitement des données

- Analyse PIXE

En parallèle de l'analyse en mode NRA, une analyse X est également réalisée. La Figure II-19 présente un spectre PIXE obtenu sur une zone de la CPD d'un échantillon. Sur ce spectre, les raies  $K\alpha$  et  $K\beta$  du calcium et du fer sont présentes. Elles ont pu être identifiées à l'aide d'une calibration effectuée au moyen d'échantillons de référence. A partir de la définition de la région d'intérêt (ROI) sur le spectre PIXE, des cartographies de répartition des éléments peuvent être effectuées afin de localiser la position et visualiser les différentes phases.

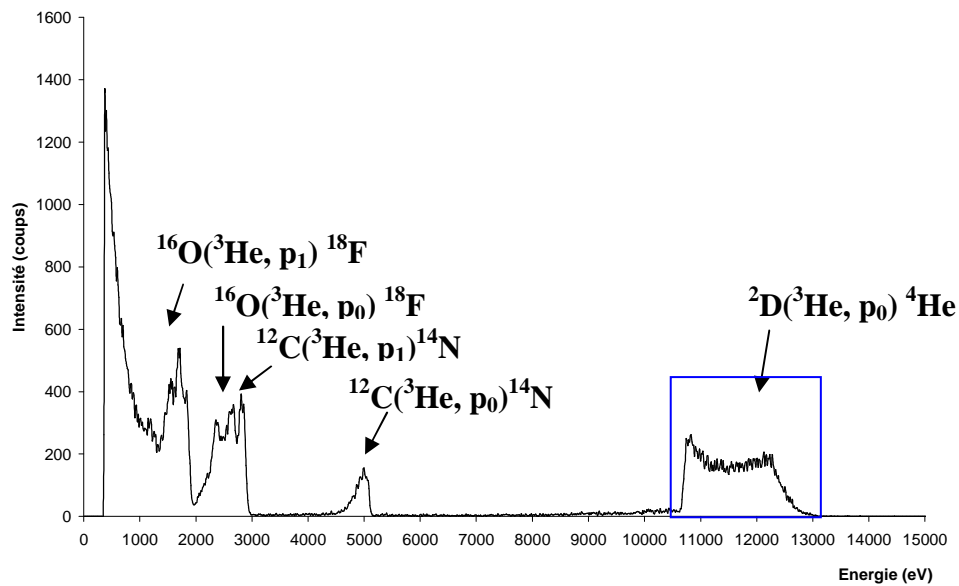


**Figure II-19 : Spectre PIXE global enregistré sur une zone corrodée (échantillon GL07-29 remis en corrosion en milieu deutéré pendant 7 semaines)**

#### ▪ Analyse NRA

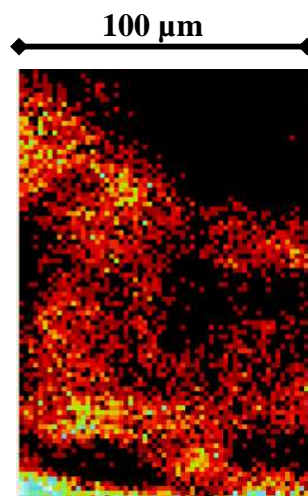
Dans leur format brut de sortie de la chaîne d'acquisition, les spectres des réactions nucléaires se présentent sous la forme d'un nombre d'évènements par canal. Chaque canal correspond à une tranche d'énergie bien précise. La conversion du numéro de canal en énergie se fait à partir de mesures sur des échantillons de référence. A l'aide du logiciel Pyrole, il est possible d'identifier les pics ou massifs présents sur le spectre NRA. La Figure II-20 présente un spectre NRA obtenu sur un échantillon archéologique. Les pics visibles sur le spectre correspondent aux réactions nucléaires de l'oxygène, du carbone et du deutérium. La réaction nucléaire entre le faisceau incident d'hélium-3 et le deutérium cible étant une réaction dite « inverse », le signal aux plus basses énergies correspond à la surface de l'échantillon et celui aux plus hautes énergies, à la profondeur.





**Figure II-20 : Spectre NRA enregistré sur une zone corrodée (échantillon GL07-29 remis en corrosion en milieu deutéré pendant 7 semaines)**

A partir d'un spectre, il est possible d'extraire une région d'intérêt pour obtenir une cartographie élémentaire des éléments. La Figure II-21 présente la répartition du deutérium dans un échantillon.

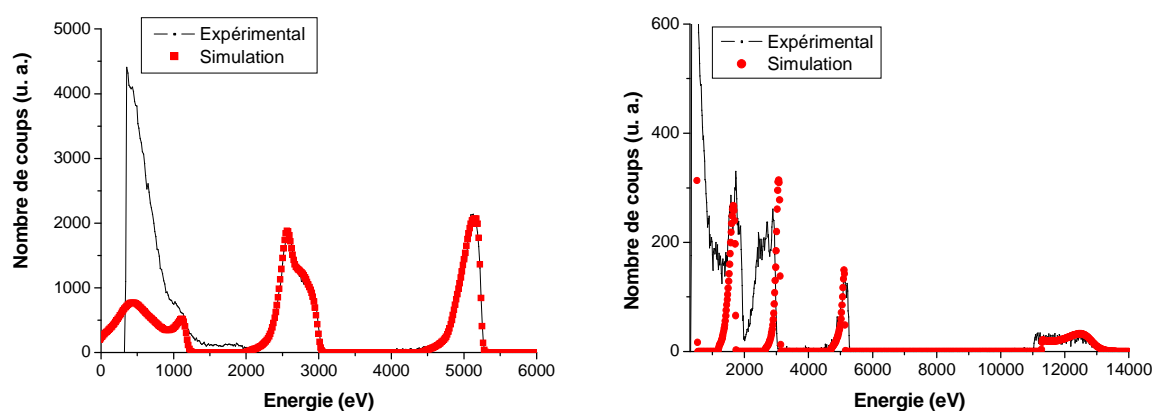


**Figure II-21 : Cartographie de la répartition du deutérium, zone corrodée, GL07-29 remis en corrosion pendant 7 semaines**

- Estimation de la vitesse de corrosion :

Afin d'évaluer une vitesse de corrosion à partir des expérimentations d'immersion en milieu deutéré, la quantité de deutérium ayant réagi lors de la réaction de corrosion doit être évaluée. A partir des pouvoirs de ralentissement pris en compte dans le programme Pyrole, la surface sondée sur une CPD constituée de chukanovite est d'environ 8 micromètres pour un faisceau incident d'hélium-3 de 3

MeV. Par ailleurs, la quantification du deutérium est effectuée par simulation des spectres expérimentaux avec le logiciel SIMNRA 6.02 [139] du Dr. Matej Mayer (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Allemagne). La Figure II-22 présente une comparaison entre des spectres expérimentaux et simulés sur le graphite et sur un échantillon archéologique remis en corrosion en milieu deutéré. Sur le spectre obtenu sur la CPD de l'échantillon remis en corrosion en milieu deutéré, les signaux supplémentaires aux basses énergies (en dessous de 3000 eV) correspondent à l'interaction entre le faisceau d'hélium-3 et l'oxygène. Le manque de données de sections efficaces concernant les réactions nucléaires induites par les hélions-3 ne permet pas de simuler la totalité des interactions. C'est toutefois sans incidence sur la détermination des teneurs en deutérium.



**Figure II-22 : Comparaison des spectres expérimentaux et simulés, cible de graphite et échantillon GL07-32-B immergé en milieu deutéré**

Pour déterminer la vitesse de corrosion, les spectres correspondant d'une part à une zone présentant un fond continu de deutérium afin de déterminer la ligne de base et d'autre part à une zone présentant un enrichissement spécifique en deutérium sont extraits et simulés. A partir de l'estimation du volume de matière analysée, ces valeurs permettent de proposer une épaisseur de produits de corrosion néoformés équivalente et donc de remonter à une vitesse de corrosion.

- Analyse du deutérium dans la matrice métallique par spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS)

Un spectromètre de masse à ions secondaires de la marque CAMECA IMS6f a été utilisé pour détecter localement le deutérium dans le métal. Après le dépôt d'une couche nanométrique d'or, les échantillons sont introduits dans la chambre à ultravide par l'intermédiaire d'un sas. La zone d'analyse est repérée par un microscope optique. Lors de l'analyse, le dépôt d'or est tout d'abord éliminé par un balayage ionique sur une zone large ( $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ). Ensuite, un profil en profondeur est effectué afin de mesurer le rapport D/H en pénétrant dans l'échantillon. La zone d'analyse présente un diamètre de

8 micromètres. En l'absence d'échantillon de référence, les signaux correspondant aux éléments H et D sont évalués selon une unité arbitraire. L'enrichissement en deutérium dans la matrice métallique d'un échantillon remis en corrosion en milieu deutéré est estimé par comparaison avec un échantillon présentant la même matrice métallique et un rapport naturel D/H.

- Analyse structurale des phases deutérées dans la CPD par microspectrométrie Raman

Les analyses par microsonde nucléaire et par SIMS ne permettent pas d'obtenir de données sur la structure du deutérium. Ainsi, ces deux techniques ne sont pas adaptées pour différencier le deutérium adsorbé de celui présent dans la structure de la phase. Dans cette optique, la spectrométrie Raman a été utilisée pour évaluer la structure du deutérium dans la chukanovite.

Pour comprendre l'influence de la quantité de deutérium sur l'analyse Raman d'une phase synthétique, de la chukanovite a été synthétisée dans des électrolytes contenant différentes concentrations en deutérium. Dans un premier temps, une synthèse a été effectuée sur un disque de fer en milieu carbonaté non deutéré à  $10^{-2}$  M pendant 24 heures à  $90^{\circ}\text{C}$  [140]. Les phases formées ont ensuite été analysées par spectrométrie Raman. La face non confinée du disque est de la magnétite et la face confinée est un mélange essentiellement composé de chukanovite. Son spectre Raman contient notamment une double bande autour de  $3300 - 3600\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration des liaisons hydroxydes (Figure II-23).

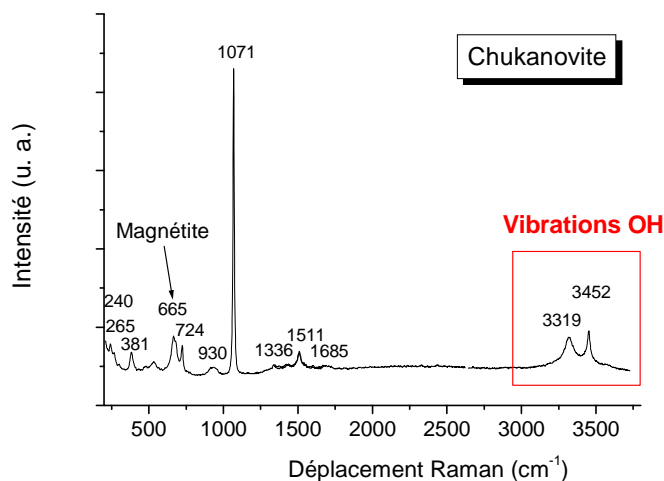
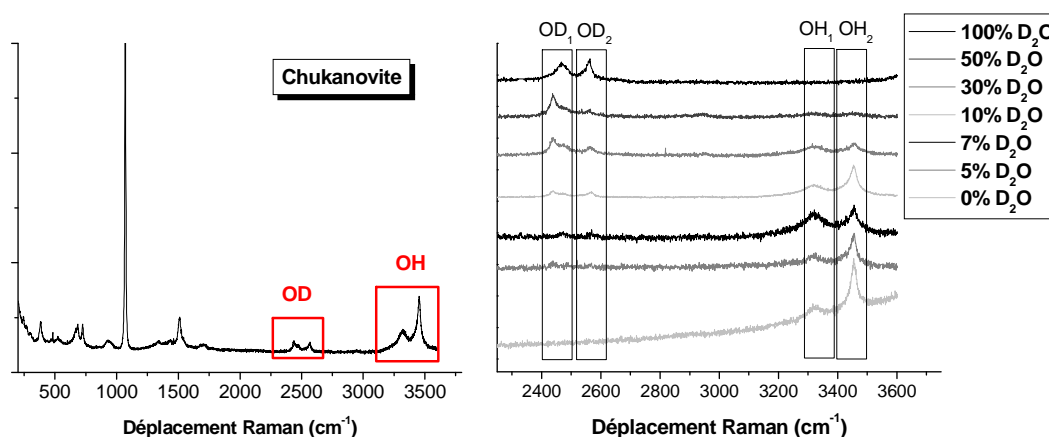


Figure II-23 : Spectre Raman d'un mélange de chukanovite et magnétite formé sur un disque de fer

Le même type de synthèse a également été réalisé dans des électrolytes contenant différentes proportions en eau deutérée/non deutérée. Des spectres Raman en surface d'un disque corrodé en eau non deutérée et d'un disque corrodé en eau deutérée sont présentés Figure II-24. Le spectre de la

chukanovite formée en milieu non deutéré présente la double bande correspondant à la vibration des liaisons OH dans la zone comprise entre 3300 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Celui de la chukanovite formée en milieu deutéré présente des bandes de vibration des liaisons OD dans la zone comprise entre 2400 et 2600  $\text{cm}^{-1}$ . La seconde partie de la Figure II-24 présente un agrandissement de la zone contenant les bandes de vibration des groupements OH et OD entre 2800 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres ont été obtenus sur de la chukanovite formée dans plusieurs mélanges de rapport  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  de valeurs respectives : 100%<sub>mas</sub>, 50%<sub>mas</sub>, 30%<sub>mas</sub>, 10%<sub>mas</sub>, 7%<sub>mas</sub>, 5%<sub>mas</sub> et 0%<sub>mas</sub>. Selon le ratio du mélange aqueux deutéré/non deutéré, l'intensité du signal évolue. L'intensité des doubles bandes de la liaison OD est maximale en milieu totalement corrodé en  $\text{D}_2\text{O}$  et diminue progressivement au fur et à mesure que la concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  augmente dans le milieu corrosif. Pour une teneur de 5%<sub>mas</sub> de  $\text{D}_2\text{O}$  dans 95%<sub>mas</sub> de  $\text{H}_2\text{O}$ , le pic dû à la vibration du groupement OD n'est plus visible en microspectroscopie Raman. Cette technique est donc sensible à la présence de deutérium dans la structure de la chukanovite pour une teneur en deutérium dans la solution électrolyte supérieure à 5% [128].



**Figure II-24 : Spectres Raman de la chukanovite formée en milieu  $\text{H}_2\text{O} = 100\%$  et  $\text{D}_2\text{O} = 100\%$ , zones de vibrations des liaisons OD et OH pour différentes proportions de  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$**



## **Chapitre 3**

# **Caractérisation du système de corrosion**



### **III. Caractérisation du système de corrosion**

Les objets archéologiques étudiés dans ce travail ayant évolué pendant plus de quatre siècles dans un environnement complexe, la première étape vers la compréhension d'un mécanisme de corrosion est de caractériser finement l'ensemble du système, du milieu d'enfouissement à l'objet.

Afin de présenter ces résultats, nous avons choisi de diviser ce chapitre en plusieurs sous parties. Le premier axe d'étude sera consacré à la caractérisation du milieu d'enfouissement. Dans ce paragraphe, sera présentée la synthèse des résultats obtenus à partir des mesures réalisées sur le terrain, dans le sol et l'eau de site. La totalité de l'étude sera fournie en partie annexe. Dans une deuxième partie, l'accent sera mis sur la caractérisation des faciès de corrosion sur les objets eux-mêmes. Pour cela, la terminologie adoptée par Neff [69] a été reprise avec une étude divisée en deux sous-parties : le Milieu Transformé (MT) présentant à la fois des marqueurs du sol ainsi qu'une concentration élevée en fer, et la couche de produits de corrosion dite Couche de Produits Denses (CPD). Au terme de cette étude microscopique, les faciès de corrosion seront classés selon l'agencement des phases dans la CPD, ce qui permettra de les définir selon plusieurs types. Un troisième axe sera consacré à la présentation de l'étude nanométrique de l'interface entre le métal et la CPD. Enfin, dans une quatrième partie, les mesures de résistivité macroscopique des systèmes de corrosion de différents objets permettront de les classer selon leurs propriétés électroniques, et de comparer celles-ci à leur faciès.

#### **III.1. Le milieu d'enfouissement**

Dans le chapitre 1, les résultats de la caractérisation du milieu d'enfouissement du site de Glinet effectuée lors de la thèse de Véga [26] ont été brièvement présentés. Dans notre étude, ces analyses ont été complétées en y ajoutant des paramètres pertinents dans le contexte de la corrosion du fer en milieu anoxique. Dans ce but, des piézomètres ont été mis en place sur le site de Glinet afin de collecter l'eau de site à une profondeur comprise entre 0,8 et 1 mètre. En parallèle, l'eau de la rivière alimentant le site a également été caractérisée afin de servir de référence de composition chimique de l'électrolyte sans fer en solution. Entre 2007 et 2008, quatre campagnes de mesures *in situ* ont été réalisées afin de suivre l'évolution du site, lors de son retour vers des conditions réductrices. La première a eu lieu en juillet 2007 après la mise en place des piézomètres et le chantier de fouilles de l'été, induisant une perturbation oxydante causée par une remise à l'air du système. Par la suite, trois campagnes de mesures sont effectuées : en octobre 2007, en mars puis en octobre 2008.



Afin de confirmer la faible teneur en oxygène des eaux du site du milieu d'enfouissement, des mesures sont effectuées lors de la campagne d'octobre 2008. Elles sont réalisées d'une part dans le sol à proximité des piézomètres à environ 40 centimètres de profondeur, et d'autre part, dans l'eau de site. La localisation des piézomètres, des sondes à oxygène et des zones de prélèvements d'objets sur le site est présentée sur la Figure III-1.

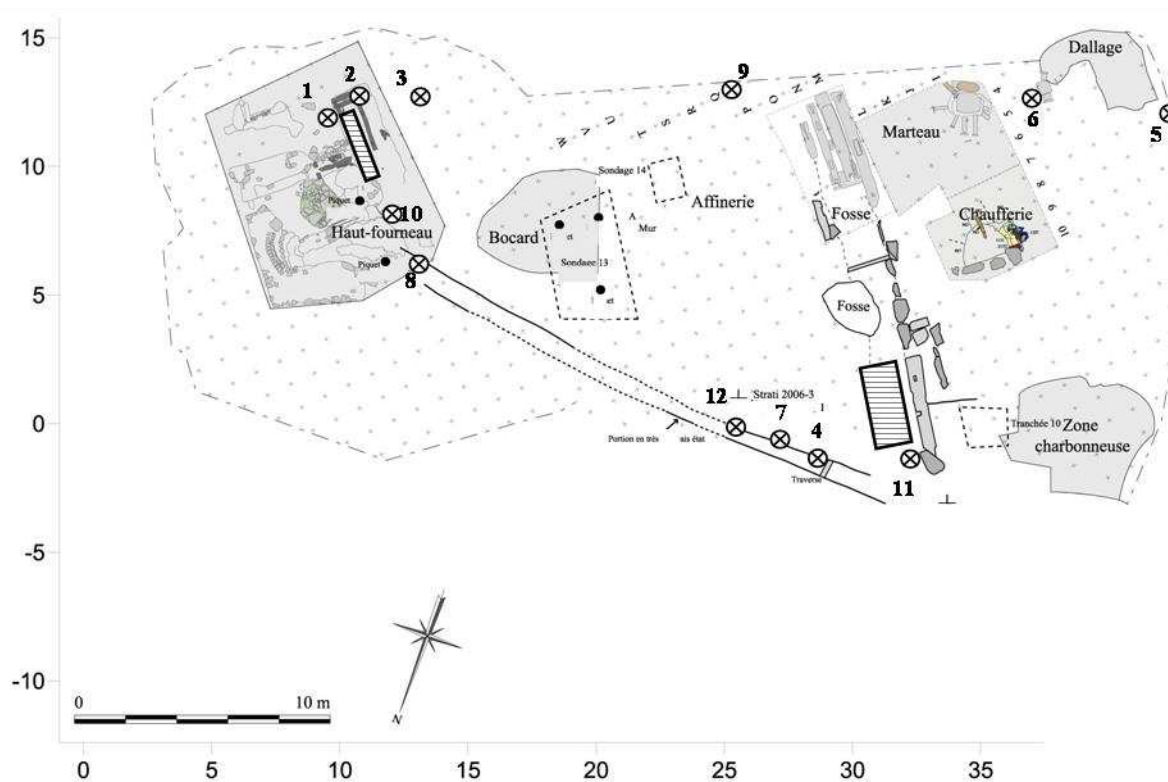


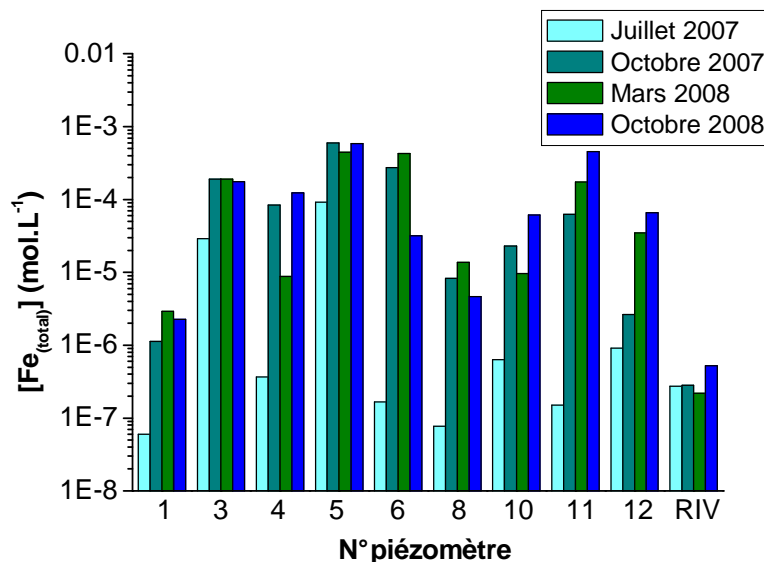
Figure III-1 : Plan des piézomètres et des sondes à oxygène sur le site de Glinet ⊗, zones de prélèvements d'objets ▭

Le Tableau III-1 donne les teneurs en oxygène mesurées lors de la campagne d'octobre 2008 dans le sol et dans l'eau de site. Concernant les analyses effectuées dans l'eau de site, les concentrations en oxygène dissout sont inférieures à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  pour la plupart des piézomètres, les conditions y sont donc appauvries en oxygène. Néanmoins, les piézomètres 2, 7 et 9 présentent une concentration en oxygène plus élevée (comprise entre  $2,7$  et  $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Dans la suite de cette partie, nous ne tiendrons donc plus compte de ces derniers piézomètres, qui ne sont pas représentatifs de conditions réductrices, probablement à cause de leur mise en place. Dans les autres piézomètres, deux ans après la mise en place du dispositif expérimental de mesures, l'eau de site est appauvrie en oxygène, ce qui est un indice de conditions réductrices.

**Tableau III-1 : Teneurs en oxygène (mg.L<sup>-1</sup>) mesurées dans le milieu d'enfouissement, octobre 2008, n. d. = non détecté**

| N° piézomètre | 1    | 2     | 3     | 4    | 5     | 6    | 7    | 8    | 9     | 10   | 11    | 12   |
|---------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| <i>Sol</i>    | 0,03 | n. d. | n. d. | 0,04 | n. d. | -    | 0,02 | 0,02 | n. d. | 0,07 | n. d. | -    |
| <i>Eau</i>    | 0,01 | 3,12  | 0,1   | n.d. | 0,06  | 0,01 | 2,74 | 0,32 | 3,45  | 0,06 | 0,06  | 0,03 |

Le pH variant peu au cours de chaque campagne et étant compris entre 6,5 et 7,2  $\pm 0,1$  (cf. Annexe 1), la concentration en fer de l'eau de site est directement corrélée aux conditions redox du milieu d'enfouissement. Ce paramètre permet donc d'identifier les piézomètres les plus représentatifs de conditions réductrices dans le milieu d'enfouissement. Le diagramme présenté Figure III-2 montre l'évolution de la concentration en fer total mesurée dans les piézomètres et dans la rivière (RIV). Sur l'ensemble du site, cette concentration est très hétérogène, allant de 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> (correspondant aux analyses effectuées dans la rivière) à 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. En considérant l'évolution dans chaque piézomètre de manière individuelle, on observe une augmentation générale de la concentration en fer avec le temps. Cette évolution traduit un retour de l'eau de site vers des conditions plus réductrices après la pose des piézomètres.

**Figure III-2 : Evolution de la concentration en fer total sur l'ensemble des piézomètres de Glinet**

Dans la suite de ce paragraphe, nous avons choisi de ne présenter que les résultats relatifs au piézomètre 11. En effet, il présente le double avantage d'être situé à proximité d'une zone de prélèvements d'objets (Figure III-1) et d'évoluer rapidement vers des conditions relativement

réductrices (forte concentration en fer dissout, Figure III-2, faible teneur en oxygène, Tableau III-1) et par conséquent probablement représentatives du milieu d'enfouissement non perturbé. Par ailleurs, lors de la campagne de mars 2008, la concentration en fer semble stabilisée. Nous avons donc choisi de fonder le raisonnement sur cette campagne, car les fouilles de l'été 2008 ont pu perturber les mesures effectuées en octobre 2008.

Le Tableau III-2 présente la composition de l'eau prélevée dans le piézomètre 11 lors de la campagne de mars 2008. Celle-ci a un pH proche de la neutralité avec un potentiel modérément oxydant. Outre le fer, les ions majoritaires sont les ions carbonate et calcium : l'eau est donc de type calco-carbonique. Le carbone en solution existe également sous forme organique, majoritairement représentée par des ions oxalate. La présence d'ions carbonate et oxalate, espèces susceptibles de former des complexes avec le fer, explique la concentration élevée en fer en dépit d'un potentiel redox relativement oxydant. La concentration élevée en fer sous forme d'ions ferreux, la présence d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) en solution identifié par l'odeur caractéristique lors du prélèvement, ainsi que la faible teneur en oxygène dans ce piézomètre confirme que les conditions y sont réductrices.

**Tableau III-2 : Caractérisation de l'eau de site, piézomètre 11, mars 2008, concentrations en  $mol.L^{-1}$  ou en  $mol.L^{-1}$  de carbone**

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| <b>Eh (mV/ENH)</b>   | 134                            |
| <b>pH</b>  | 6,7                            |
| <b>Si (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                                | $8,36.10^{-5}$                 |
| <b>[Fe]<sub>tot</sub> (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                | $1,73.10^{-4}$                 |
| <b>%[Fe<sup>(II)</sup>]</b>  | 100                            |
| <b>%[Fe<sup>(III)</sup>]</b>                                       | 0                              |
| <b>Alcalinité (<math>ég.L^{-1}</math>)</b>                         | $8,25.10^{-3} \pm 1,6.10^{-4}$ |
| <b>C total (<math>mol C.L^{-1}</math>)</b>                         | $1,83.10^{-2} \pm 2.10^{-4}$   |
| <b>TIC (<math>mol C.L^{-1}</math>)</b>                             | $6,25.10^{-3} \pm 2.10^{-4}$   |
| <b>TOC (<math>mol C.L^{-1}</math>)</b>                             | $1,82.10^{-2} \pm 4.10^{-4}$   |
| <b>[F<sup>-</sup>] (<math>mol. L^{-1}</math>)</b>                  | $3,27.10^{-6} \pm 4.10^{-7}$   |
| <b>[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>      | n. d.                          |
| <b>[Cl<sup>-</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                  | $2,72.10^{-4} \pm 8.10^{-6}$   |
| <b>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>     | $2,75.10^{-5} \pm 7.10^{-6}$   |
| <b>[Na<sup>+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                  | $2,55.10^{-4} \pm 2.10^{-6}$   |
| <b>[Ca<sup>2+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                 | $3,95.10^{-3} \pm 4.10^{-5}$   |
| <b>[Mg<sup>2+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                 | $2,30.10^{-4} \pm 2.10^{-6}$   |
| <b>[K<sup>+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                   | $5,15.10^{-5} \pm 7.10^{-7}$   |
| <b>[Ba<sup>2+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                 | n. d.                          |
| <b>[Mn<sup>2+</sup>]<sub>total</sub> (<math>mol.L^{-1}</math>)</b> | n. d.                          |
| <b>[Sr<sup>2+</sup>] (<math>mol.L^{-1}</math>)</b>                 | n. d.                          |

## III.2. Le milieu transformé (MT)

La notion de milieu transformé sur les objets archéologiques ferreux enfouis a été introduite lors des travaux de Neff [24]. Dans cette zone, comme le présente la photographie réalisée en microscopie optique sur l'échantillon GL08-13 (Figure III-3), sont présents des marqueurs du sol comme des grains de quartz et de calcite, dont la composition et la structure ont été identifiées respectivement en EDS et en microspectrométrie Raman.

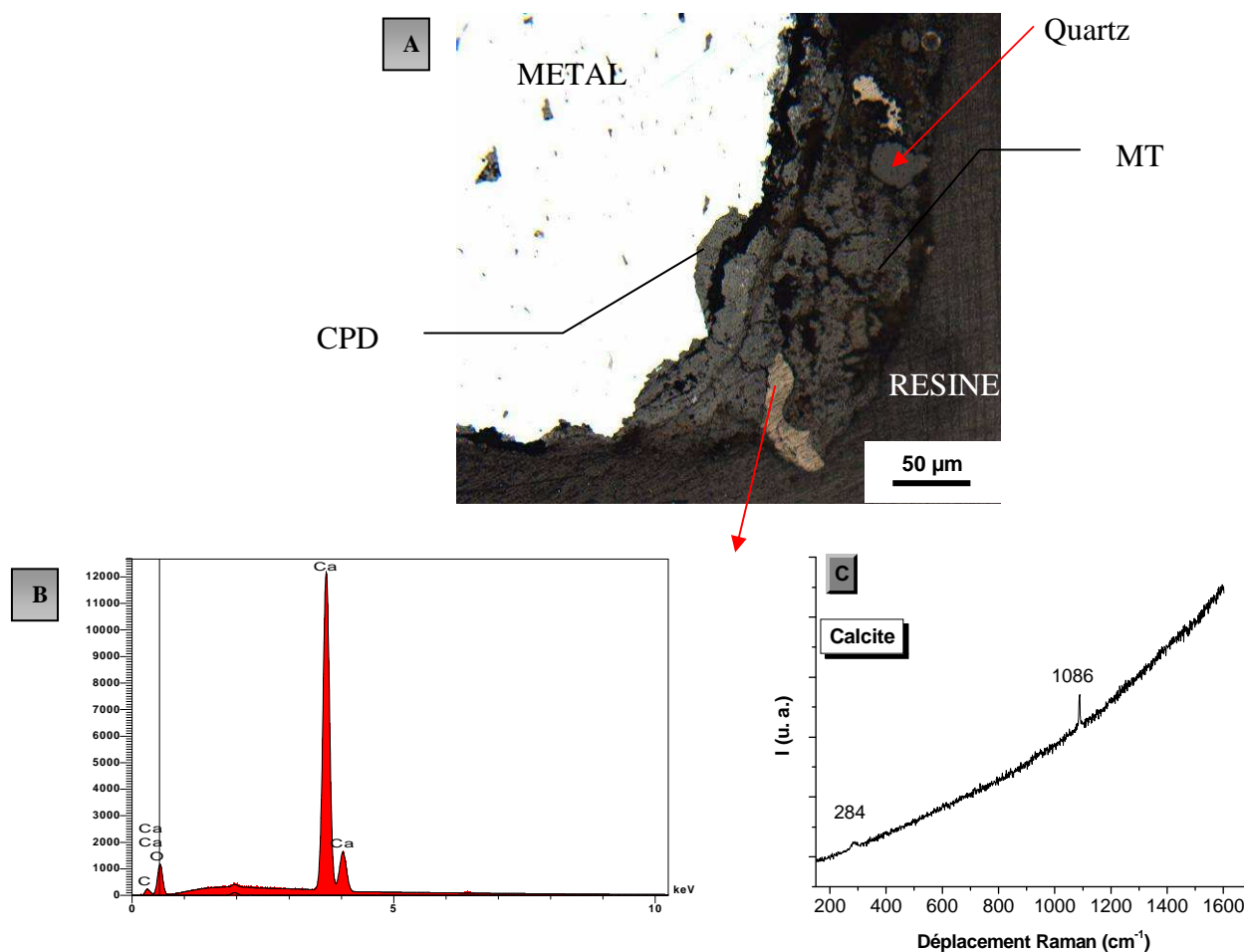


Figure III-3 : A=Microphotographie optique, zone de MT, coupe transversale GL08-13, B= analyse EDS d'un grain de calcite C= spectre Raman associé

Le profil de concentration en fer réalisé en EDS sur l'échantillon GL08-16 (Figure III-4) fait apparaître les variations caractéristiques des teneurs élémentaires qui permettent de délimiter les différentes parties du système.

Dans les 10 premiers micromètres, le substrat métallique a été analysé. Entre 10 et 80 micromètres, la teneur en fer est comprise entre 40 et 70%<sub>mas</sub> selon la phase identifiée, celle en oxygène augmente entre 30 et 50%<sub>mas</sub> et on observe la présence de calcium (0-3%<sub>mas</sub>). Cette zone

correspond à la CPD dans laquelle se trouvent les produits de corrosion. La présence de grains de quartz et de calcite associée à une diminution de la teneur en fer, indique le MT. Dans cette zone, la teneur en fer est comprise entre 0 et 40%<sub>mas</sub>. Cependant, il n'a pas été identifié de décroissance de cette teneur au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la CPD. Ceci peut être causé par le fait que le sol et le MT sont peu adhérents aux objets. En conséquence, il est difficile de différencier le MT du sol environnant, qui lui contient une concentration en fer de 26%<sub>mas</sub> mesurées sur profil moyenné à quelques millimètres de l'interface métal/CPD [26]. Cette teneur élevée est due aux activités sidérurgiques de ce site [117].

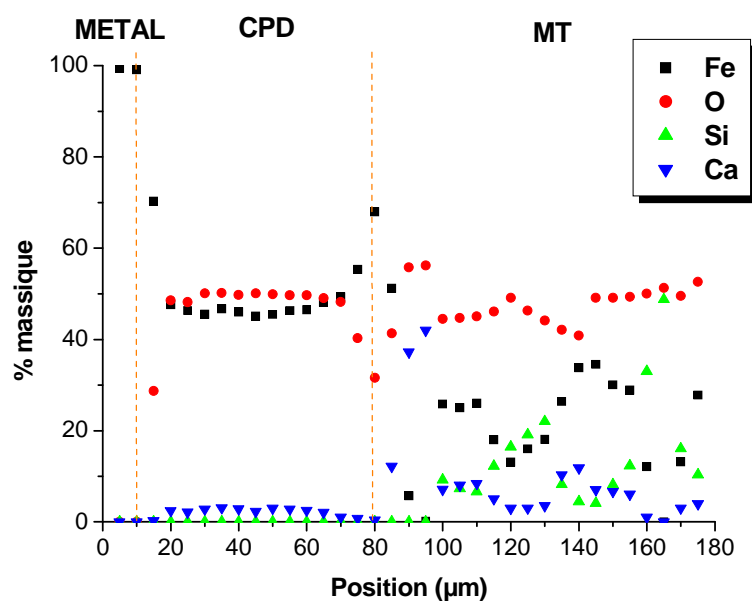
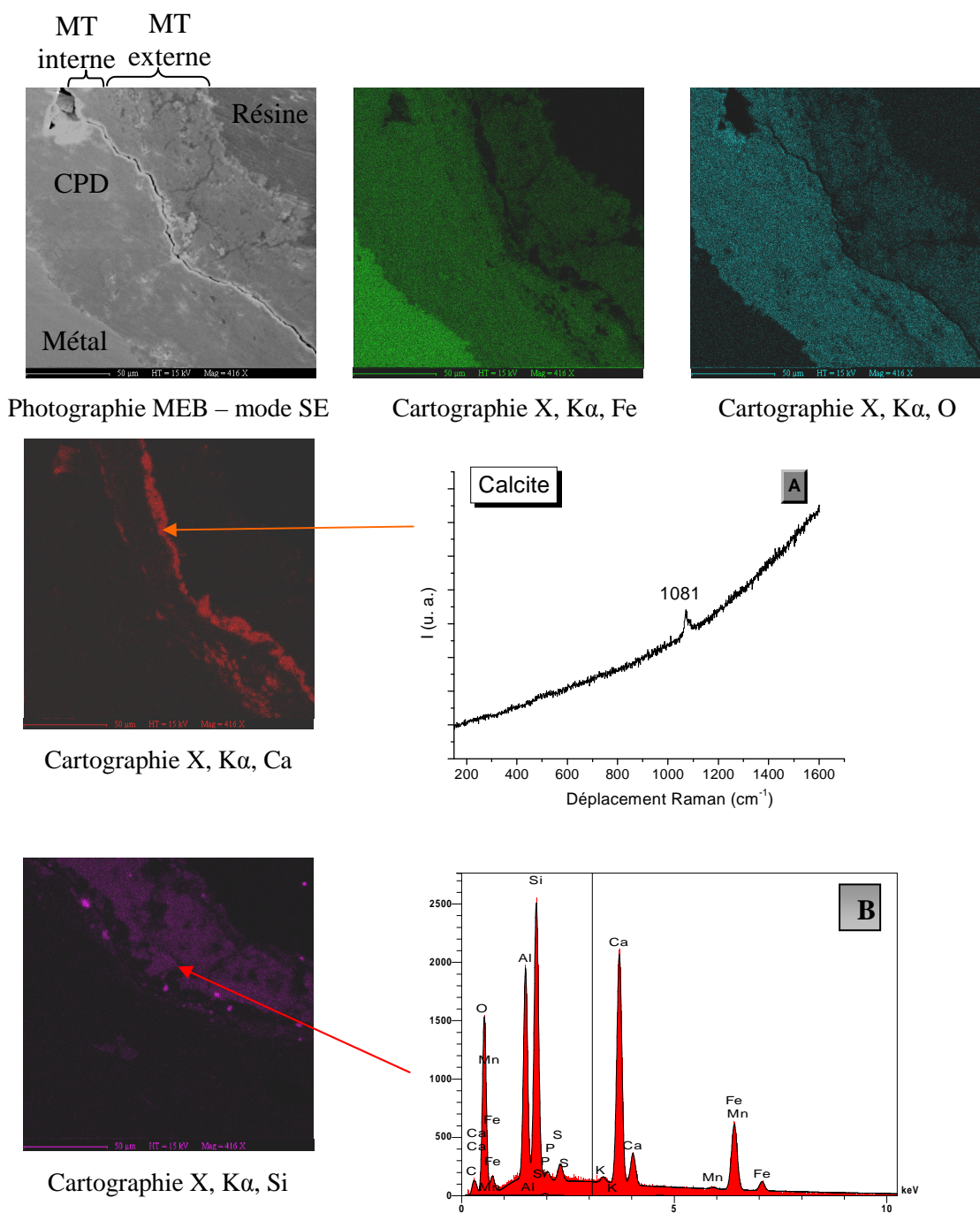


Figure III-4 : Profil élémentaire obtenu en EDS, échantillon GL08-16

Dans cette étude, la notion de MT a été étendue. En effet, sur la totalité des échantillons analysés, deux zones peuvent être distinguées. Ceci est illustré par la Figure III-5, qui présente une analyse effectuée en MEB-EDS sur l'échantillon GL08-18. La microphotographie effectuée en mode électrons secondaires permet de différencier les différentes zones : le noyau métallique, la CPD et le MT. Ce dernier peut être divisé en deux sous-parties. En zone interne, un liseré présentant une épaisseur comprise entre 2 et 15 micromètres et essentiellement constitué de calcium et d'oxygène a été identifié comme étant de la calcite en microspectrométrie Raman. Il contient une teneur en fer inférieure à 1%<sub>mas</sub>. Cette observation est par ailleurs corrélée à celle effectuée à l'aide du profil présenté dans la Figure III-4, dans lequel entre 90 et 100 micromètres, la teneur en calcium augmente et celle en fer diminue. La zone la plus externe du MT, quant à elle, contient du silicium, du fer en quantité variant de 10 à 40%<sub>mas</sub> ainsi que des éléments présents dans les minéraux du sols tels que l'aluminium, le phosphore, le potassium, le soufre et le magnésium, comme l'indique le spectre d'analyse élémentaire EDS présenté dans la Figure III-5. De manière générale, le liseré de calcite et la

zone contenant des marqueurs du sol et du fer sont présents localement sur l'ensemble des objets. L'épaisseur du liseré de calcite est comprise entre 1 et 200 micromètres, celle de la zone externe de la CPD, lorsqu'elle est présente, n'a pas pu être déterminée.

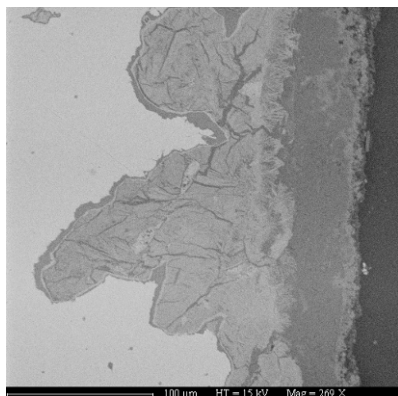


**Figure III-5 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires et cartographies X associées à la zone, coupe transversale GL08-18, A=spectre Raman sur le liseré de calcite, B= spectre EDS dans la zone externe du MT**

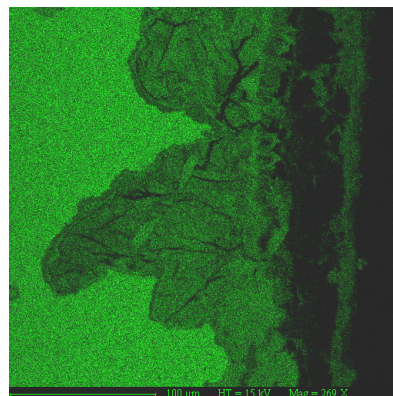
Sur le clou GL08-17, le liseré de calcite est présent de façon continue tout le long de l'interface avec la CPD. Le MT contient également localement une zone constituée principalement de fer et d'oxygène, ainsi que de silicium et d'autres éléments exogènes, comme l'illustrent les



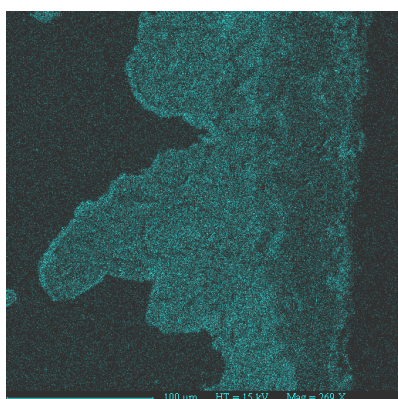
microphotographies réalisées au MEB ainsi que les cartographies X de fer, de l'oxygène, du calcium et du silicium associées (Figure III-6).



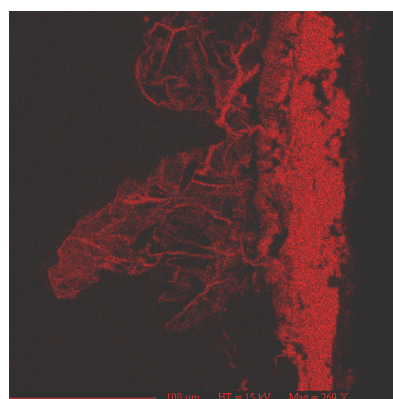
Photographie MEB, mode BSE



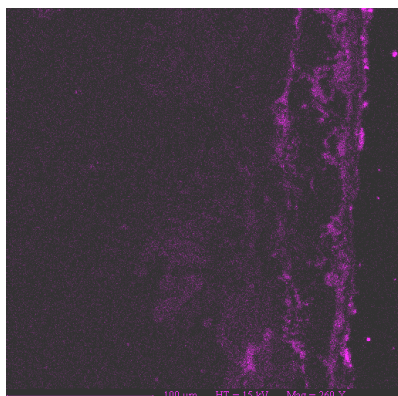
Cartographie X, K $\alpha$ , Fe



Cartographie X, K $\alpha$ , O



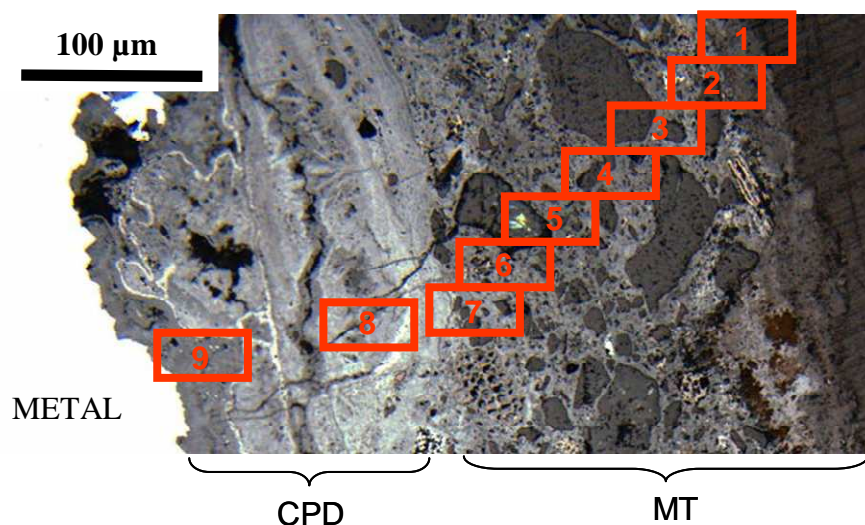
Cartographie X, K $\alpha$ , Ca



Cartographie X, K $\alpha$ , Si

**Figure III-6 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X associées, coupe transversale GL08-17**

Afin d'identifier la valence du fer de la CPD jusqu'à la zone externe du MT, une analyse en XANES au seuil K du fer sous rayonnement synchrotron a été effectuée sur l'échantillon GL08-17. Les zones d'intérêt dans la CPD (points 8 et 9) et dans le MT (points 1 à 7) ont été identifiées à l'aide d'une cartographie de microfluorescence X (Figure III-7).



**Figure III-7 : Microphotographie optique et localisation des zones d'analyses en XANES au seuil du fer, coupe transversale GL08-17**

La Figure III-8 présente le profil de la position du seuil du fer de la CPD vers le sol obtenu à partir de la position du point d'inflexion de la dérivée du signal, ainsi que les spectres associés aux points 1, 4, 6 et 9 mis en regard des spectres de référence de la sidérite, la magnétite et la goethite. Les résultats tendraient à montrer que dans la CPD, le fer est au degré d'oxydation (II) associé à la présence de sidérite dans la zone de 20 micromètres d'épaisseur proche de l'interface métallique, et sous forme d'un mélange de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  et  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  associé à la présence de magnétite en zone externe. Dans le MT, la position du seuil du fer est située entre celle de la magnétite et celle de la goethite avec une augmentation en zone externe. Même si cette position est liée à la structure de la phase sondée (structure que nous n'avons pu déterminer dans le cadre de ce travail), nous observons une tendance au déplacement de ce seuil vers les hautes énergies par rapport à celui de la sidérite, qui présente du fer sous sa valence  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ . Nous pouvons donc en déduire que le fer n'est pas uniquement présent sous forme de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  mais que les phases du MT peuvent également contenir une certaine quantité de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . Il est donc probable que le fer migre sous forme mixte dans le MT. Cependant, il est également envisageable que malgré les précautions prises lors du prélèvement des objets, les zones externes soient plus sujettes à la réoxydation. Dans ce cas, la présence de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  dans le MT pourrait être due à un artefact dû au mode de préparation de l'échantillon.



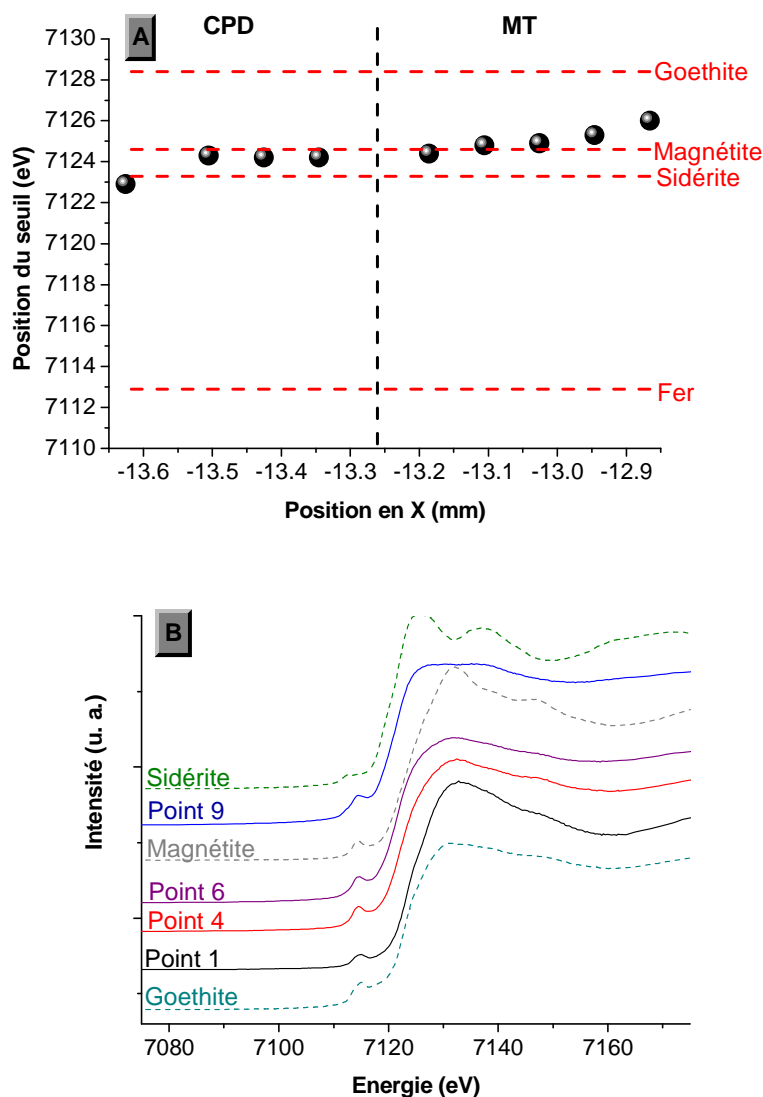
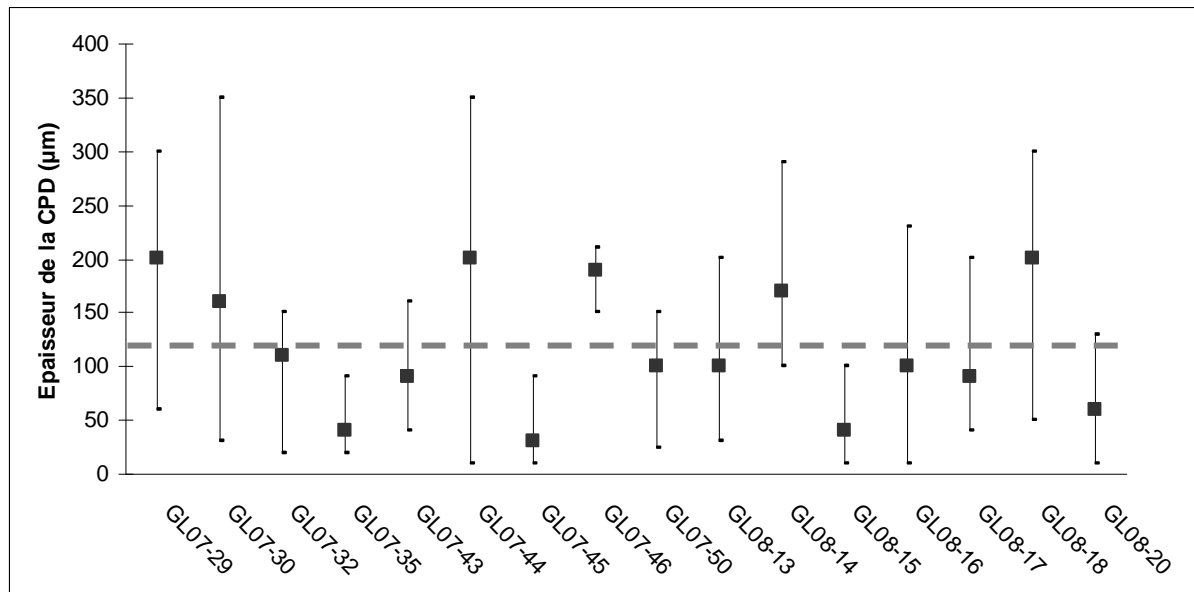


Figure III-8 : A = Profil de la position du seuil du fer de la CPD vers le MT déterminée par le maximum de la dérivée, GL08-17, B = spectres XANES des points 1, 4, 6 et 9 et sidérite, magnétite et goéthite

### III.3. La couche de produits denses (CPD)

Dans une première approximation, les épaisseurs de la couche de produits denses peuvent être évaluées en effectuant des mesures en microscopie optique autour du noyau métallique, perpendiculairement à l'interface métal/produits de corrosion, et ceci du métal jusqu'à l'interface entre la CPD et le MT. Au moins cinq mesures par échantillon ont été réalisées de façon à obtenir une valeur moyenne de l'épaisseur de la couche. Les hétérogénéités locales n'ont pas été prises en compte. Les mesures des épaisseurs moyennes ainsi que les valeurs minimales et maximales sont présentées sur la Figure III-9. De fortes variations de plusieurs centaines de micromètres d'amplitude sont

mesurées au sein d'un même échantillon. Sur les seize échantillons analysés, les valeurs oscillent entre 30 et 350 micromètres, et l'épaisseur moyenne de la CPD est de  $118 \pm 54$  micromètres.



**Figure III-9 : Epaisseurs moyennes des CPD mesurées en microscopie optique, le trait en pointillés correspond à la valeur moyenne sur l'ensemble des échantillons**

### III.3.1. Zones de corrosion localisée

Des faciès de corrosion localisée ont été identifiés sur un grand nombre d'échantillons. La Figure III-10 présente un exemple de corrosion localisée préférentielle engendrant une fissure dans la matrice métallique de l'échantillon GL07-32. La pénétration dans le métal de cette zone de corrosion est d'environ 200 micromètres. Dans certains cas, l'avancée du front de corrosion est telle que la fissure induite peut traverser l'intégralité de la zone métallique. Une des causes d'avancée locale des produits de corrosion est la présence de nombreuses inclusions proches de l'interface avec la CPD. Comme l'indique la littérature [3, 26], la présence de ces avancées est étroitement liée au caractère hétérogène du substrat métallique et notamment à la présence d'inclusions non métalliques ou d'anciennes lignes de soudure.

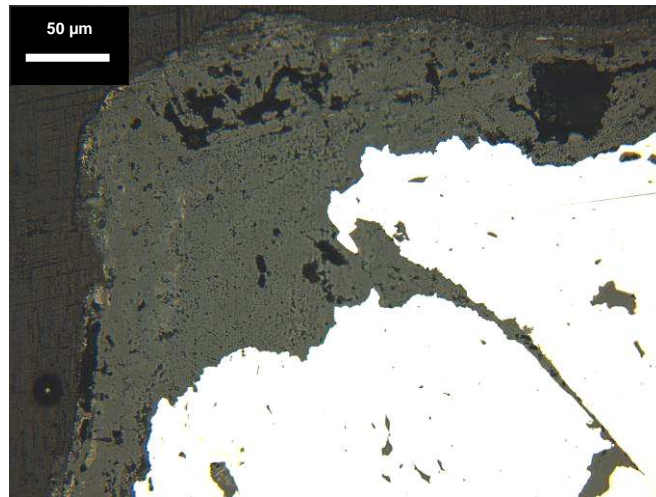


Figure III-10 : Microphotographie optique d'une avancée locale de corrosion, coupe transversale GL07-32

Les avancées locales de corrosion impliquent la présence locale d'inclusions dans la matrice de produits de corrosion, comme l'illustre la microphotographie présentée Figure III-11.

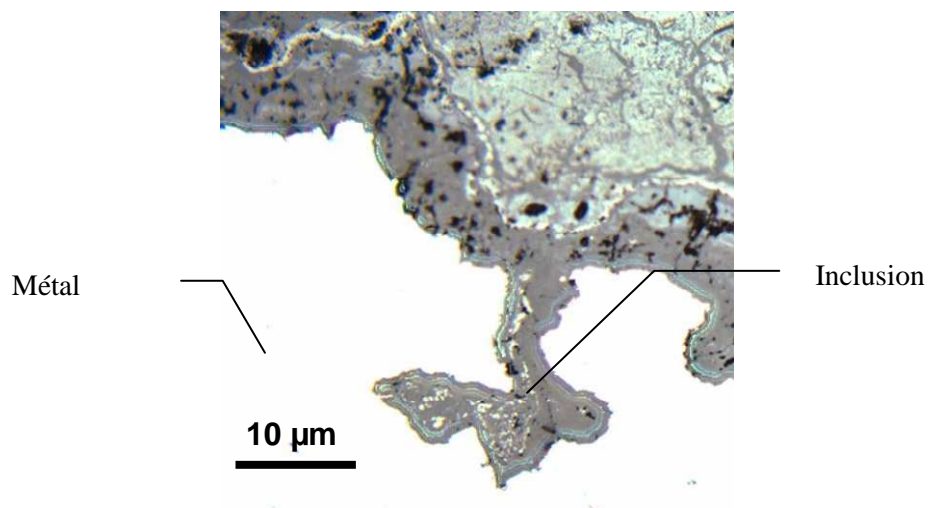


Figure III-11 : Microphotographie d'une inclusion dans la CPD, coupe transversale GL08-17

### III.3.2. Corrosion généralisée

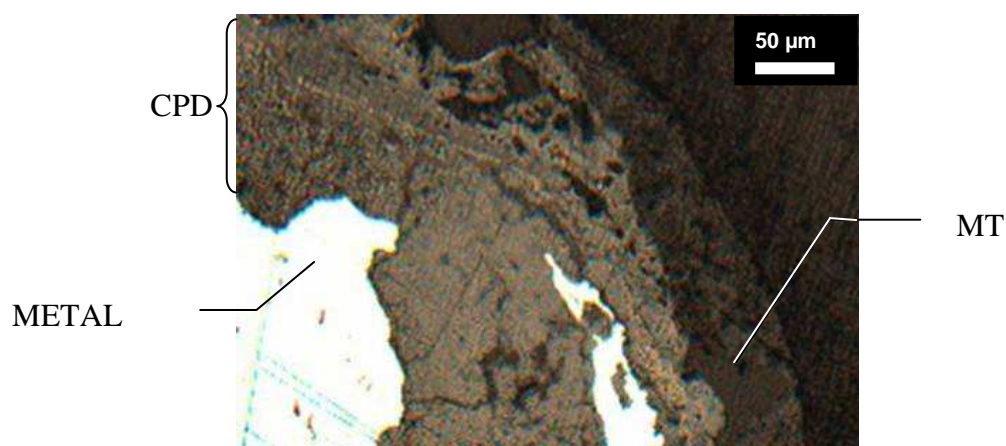
Bien que les cas de corrosion localisée soient présents de façon récurrente sur les objets analysés, ces zones semblent initiées plus spécifiquement par la présence d'hétérogénéités du substrat métallique. Le principal type de corrosion identifié sur les objets est une corrosion dite généralisée et présente tout autour du noyau métallique.

Afin d'étudier la composition élémentaire de la CPD, des analyses quantitatives en EDS ainsi que des cartographies élémentaires X sont effectuées sur des coupes transversales d'échantillons. Les principaux éléments présents dans la CPD sont le fer et l'oxygène. Localement, des éléments exogènes tels que le phosphore, le potassium, le silicium, le calcium et le soufre ont également été identifiés. Leur teneur varie entre 1 et 5%<sub>mas</sub> sur l'ensemble de la couche et atteint localement jusqu'à 20%<sub>mas</sub>. En parallèle, la structure des produits de corrosion est caractérisée en couplant la microspectrométrie Raman à la microdiffraction des rayons X. Sur des objets provenant du site de Glinet, des phases chlorées avaient été identifiées lors du travail de thèse de Réguer [76]. Pour cette raison, lors de la caractérisation élémentaire effectuée en EDS, une attention particulière a été accordée à la détection de chlore dans les produits de corrosion. Il a été établi que la CPD des échantillons examinés dans le cadre de l'étude contient du chlore à des teneurs inférieures à la limite de détection en EDS (0,5%<sub>mas</sub>).

Les observations effectuées en microscopie optique sur des coupes transversales révèlent que, quel que soit le faciès observé, la matrice de produits de corrosion présente un aspect gris sombre. Comme l'illustre la Figure III-12, cette couche peut prendre une forme poreuse et fissurée avec des fissures de quelques dizaines de micromètres. Elle peut également être plus dense comme le montre la microphotographie de la Figure III-13.



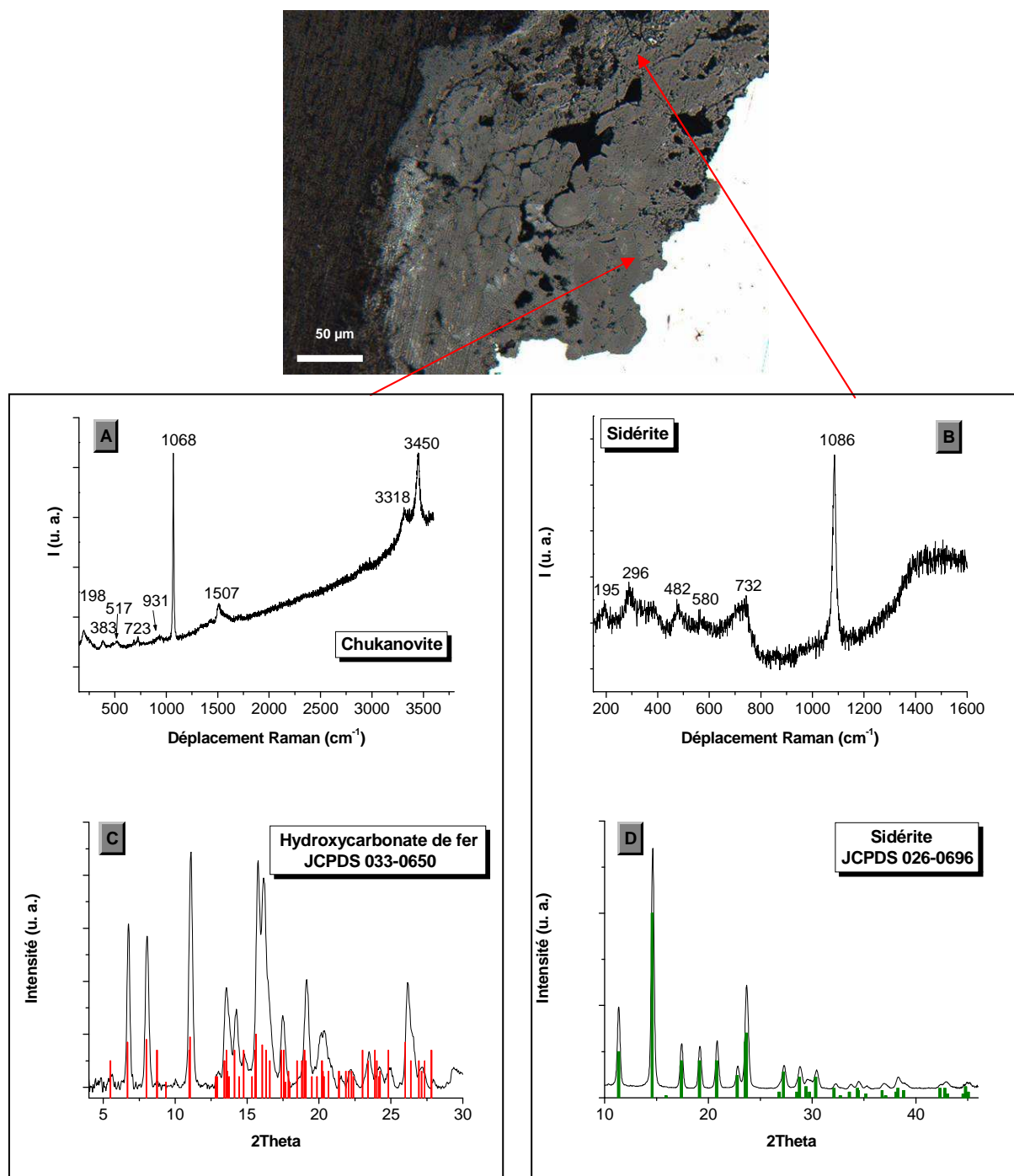
Figure III-12 : Microphotographie optique montrant l'ensemble de la CPD, coupe transversale GL07-50



**Figure III-13 : Microphotographie optique montrant l'ensemble de la CPD, coupe transversale GL07-30**

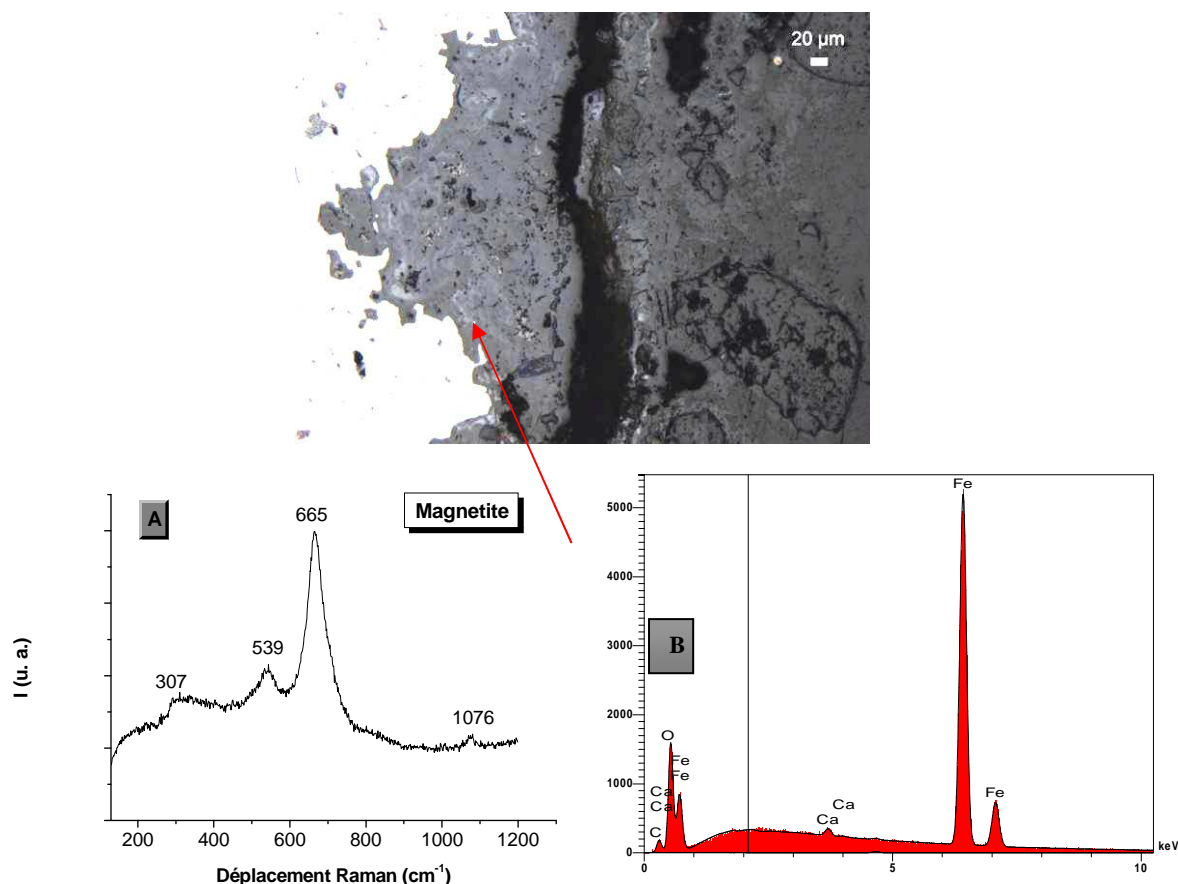
La combinaison de la microspectrométrie Raman à la microdiffraction des rayons X permet d'identifier la structure de ces zones apparaissant sombres en microscopie optique. Sur la totalité de la couche, la teneur en calcium est comprise entre 1 et 5%<sub>mas</sub>, comme l'illustre l'exemple de l'échantillon GL07-30 présenté Figure III-14. Sur cet objet, deux types de spectres Raman et de diffractogrammes ont été identifiés. Dans la majeure partie de la CPD, les spectres Raman présentent une bande principale entre 1080 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  liée à la vibration de la liaison carbonate. La variation de la position de cette bande est liée à la teneur en calcium dans la phase [141]. Le microdiffractogramme de la même zone correspond à celui de la fiche JCPDS de la sidérite  $\text{FeCO}_3$ . Localement vers l'interface métallique, le spectre Raman présente des bandes de vibrations liées à la présence de liaisons hydroxyde vers 3500  $\text{cm}^{-1}$  et un déplacement de la bande principale de vibrations des liaisons carbonate à 1068 – 1075  $\text{cm}^{-1}$ . Conjointement, la microdiffraction des rayons X a permis d'identifier un composé dont les pics correspondent à ceux de la fiche JCPDS de l'hydroxycarbonate de fer  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

Sur l'ensemble des objets analysés, la matrice de produits de corrosion d'aspect sombre en microscopie optique contient essentiellement des carbonates de fer<sup>(II)</sup>. Le composé principal est la sidérite et plus localement, des zones d'hydroxycarbonate de fer sont présentes vers l'interface entre le métal et la CPD.



**Figure III-14 : Microphotographie optique, coupe transversale GL07-50, spectres Raman (A et B) et microdiffractogrammes (C et D) associés, carbonates de fer(II), A et C= hydroxycarbonate de fer : fiche JCPDS 33-0650 et B et D= sidérite : fiche JCPDS 29-0696**

Sur certains échantillons, des liserés gris plus clairs sont visibles à l'intérieur de la matrice sombre. Comme l'illustre la Figure III-15, la phase présente dans ces zones a été caractérisée. Les analyses EDS montrent qu'elles contiennent entre 45 et 55%<sub>mas</sub> de fer et moins d'1%<sub>mas</sub> de calcium. De plus, le spectre Raman indique qu'il s'agit de magnétite.



**Figure III-15 : Microphotographie optique d'une zone claire de la CPD, coupe transversale GL08-18, A= spectre Raman et B= spectre EDS associés**

Comme le montre l'exemple des objets GL08-13 et GL07-35 (Figure III-16), la morphologie de ces zones est variable, d'une forme allongée présentant une épaisseur comprise entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres, à une forme plus arrondie de diamètre compris entre un et une dizaine de micromètres. Ces zones sont situées sur l'ensemble de la CPD, de l'interface métallique à la zone externe de la couche. Sur l'échantillon GL08-13, elles se trouvent sous la forme de nodules mesurant entre 1 et 50 micromètres, noyés dans la matrice carbonatée et pouvant être en contact avec le métal. Sur l'échantillon GL07-35, les zones plus claires sont présentes sous forme d'un liseré situé en externe de la CPD d'environ 10 micromètres d'épaisseur et présentant localement des connexions avec le métal.



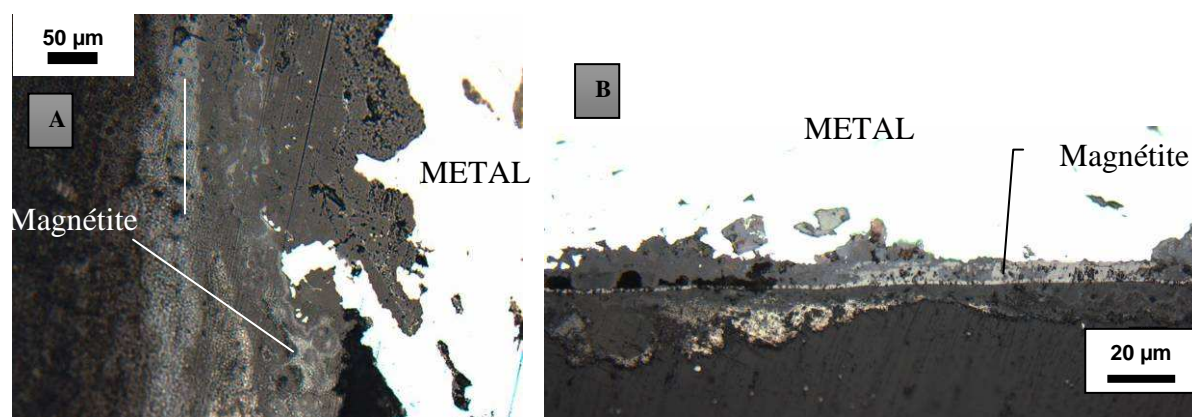


Figure III-16 : Microphotographies optiques, coupes transversales, A = GL08-13, B= GL07-35

La présence de magnétite sous forme de liseré localisé en zone externe de la CPD a été identifiée sur neuf objets du corpus. La Figure III-17 présente une microphotographie effectuée en microscopie électronique à balayage de l'échantillon GL08-16. Sur cette microphotographie prise en mode d'électrons rétrodiffusés, les zones plus claires de la couche de produits denses correspondent au liseré externe de magnétite. Celui-ci est régulier avec une épaisseur comprise entre 5 et 20 micromètres. Nous retrouvons cette morphologie tout autour de l'échantillon selon une section carrée sur coupe transversale.

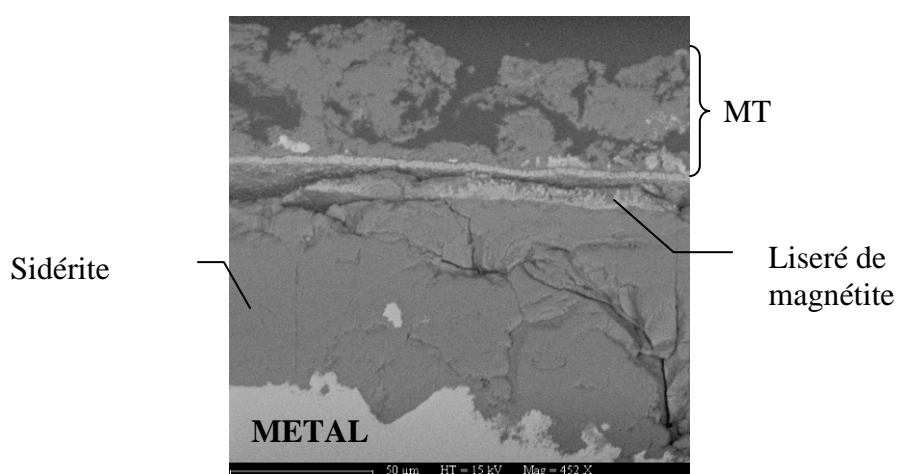


Figure III-17 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés, coupe transversale GL08-16

Ce liseré régulier tout autour de la CPD pourrait correspondre au premier stade de la corrosion du clou [65, 142]. Par ailleurs, les produits de corrosion carbonatés sont localisés en zone interne par rapport à ce liseré de magnétite ce qui indiquerait un sens de croissance de la corrosion vers le métal. Par endroit, la magnétite est connectée au métal comme l'illustre la Figure III-16.

Que ce soit en zone externe de la couche de produits de corrosion ou au sein des produits de corrosion sous forme de nodules, la présence de cette phase conductrice soulève la question de son

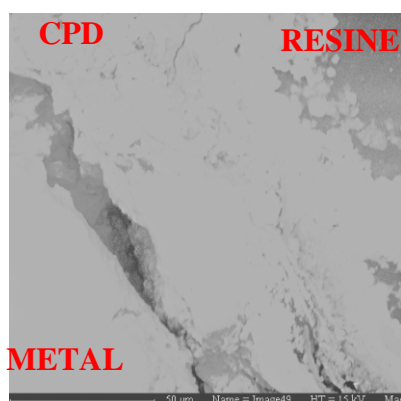


influence sur la conductivité et donc la possibilité de transport d'électrons dans la CPD. Ces points seront discutés dans le chapitre 5.

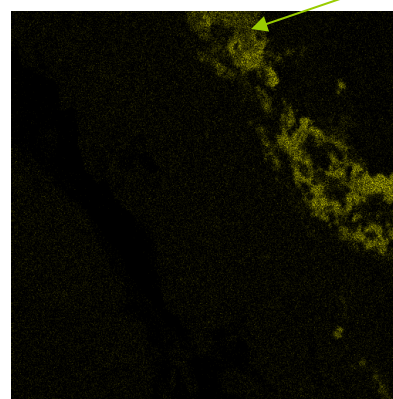
- Les zones contenant du soufre :

Sur six échantillons, uniquement en zone externe de la CPD, des phases d'aspect plus clair en microscopie optique (Figure III-19) ont été observées et associées à la présence de soufre (entre 15 et 18%<sub>mas</sub>), de fer et d'oxygène en EDS (Figure III-18). Ces zones forment des liserés dont la longueur varie entre quelques micromètres et une centaine de micromètres.

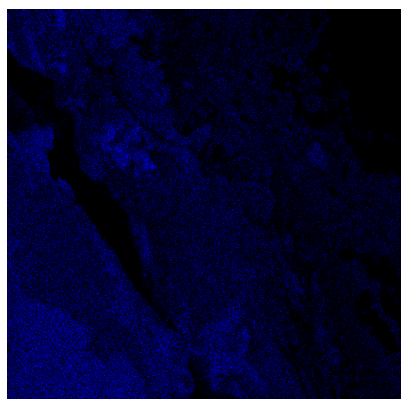
| Fe       | O       | Ca       | S        |
|----------|---------|----------|----------|
| 40 – 60% | 7 - 18% | 1,5 – 2% | 15 – 18% |



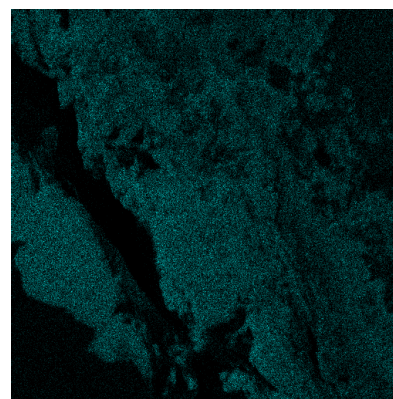
Photographie MEB – mode SE



Cartographie X, Kα, S



Cartographie X, Kα, Fe



Cartographie X, Kα, O

**Figure III-18 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires sur une zone contenant du soufre et cartographies X associées, coupe transversale GL07-43**

Comme le présente la Figure III-19, différents types de sulfures de fer ont pu être identifiés par microspectrométrie Raman. Les spectres ont été comparés à ceux proposés dans la littérature [57]. La bande de vibration identifiée sur les deux spectres de l'échantillon GL07-43 vers  $295\text{ cm}^{-1}$  est associée à la présence de mackinawite  $\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{S}$ . En outre, le composé mixte  $\text{Fe}^{\text{(II)}}_x\text{Fe}^{\text{(III)}}_{1-x}\text{S}$  formé par oxydation de la mackinawite présente un spectre Raman avec des bandes de vibration vers  $200$  et  $330\text{ cm}^{-1}$ . Le liseré situé dans la zone la plus externe de l'objet serait donc une forme partiellement oxydée de la mackinawite. Celui plus clair présentant une épaisseur d'un micromètre en zone interne correspondrait

à une phase de mackinawite. Bien que les spectres EDS montrent la présence d'oxygène dans ces composés, les phases soufrées identifiées en spectrométrie Raman n'en contiennent pas ; ceci peut être dû à l'épaisseur sondée lors de l'analyse en EDS, supérieure à celle des phases soufrées.

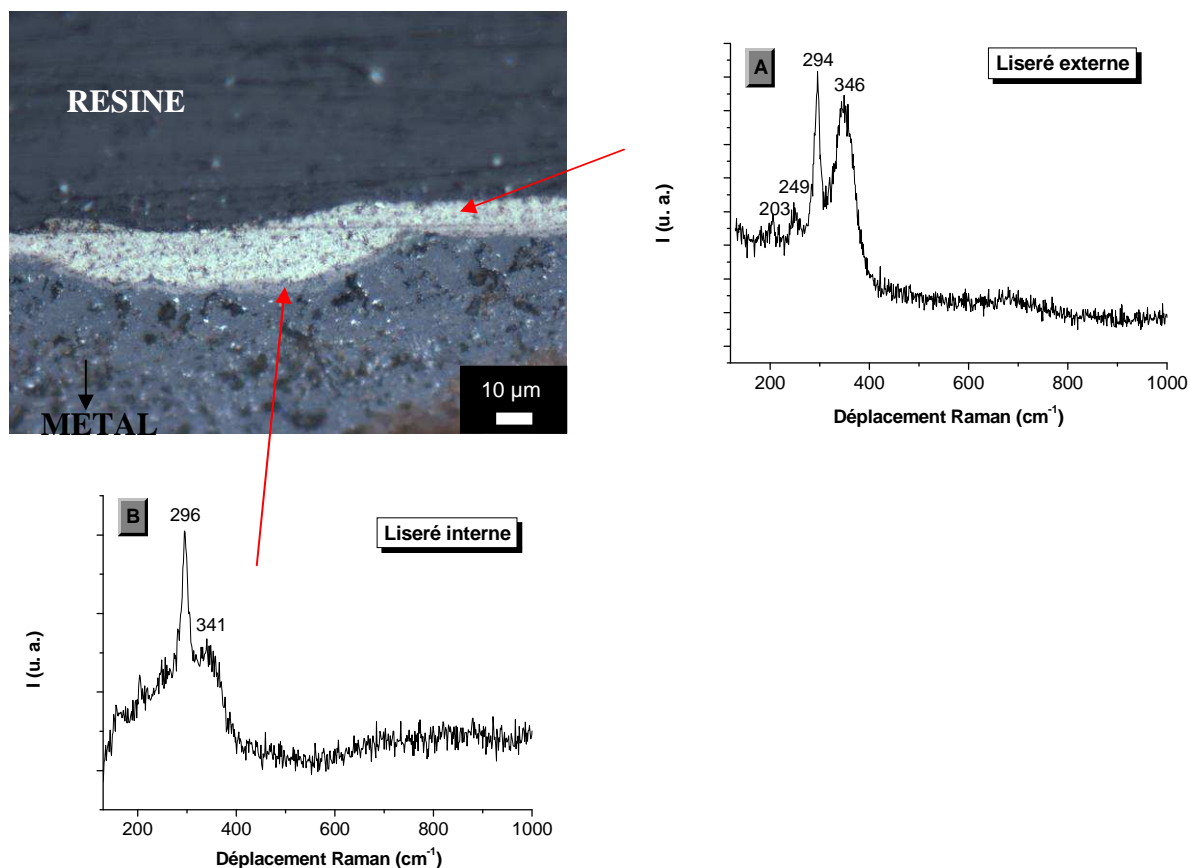


Figure III-19 : Microphotographie optique et spectres Raman associés, coupe transversale GL07-43, A = zone de mackinawite partiellement oxydée, B= zone de mackinawite

### III.3.3. Bilan de la caractérisation microscopique du système de corrosion

En milieu réducteur carbonaté tel que l'est le secteur du site dans lequel les objets ont été prélevés, nous avons pu identifier des zones de corrosion localisée initiée par la présence d'hétérogénéités telles que des inclusions dans le substrat métallique. Néanmoins, les observations effectuées en microscopie optique montrent que la majorité du processus de corrosion se fait sous forme généralisée. L'épaisseur de cette couche de produits de corrosion varie entre 100 et 200 micromètres et elle est composée majoritairement de fer et d'oxygène. En outre, certaines zones contiennent des éléments exogènes tels que le calcium (jusqu'à 5% en masse) et le soufre localement présent en zone externe de la CPD. Une analyse structurale de la CPD a mis en évidence le fait que les produits de corrosion sont essentiellement sous forme de carbonates de fer<sup>(II)</sup> calciés. De plus, des

zones de magnétite, soit sous forme de liseré externe soit sous forme de nodules dans la matrice de carbonates de fer, ont été observées. En zone externe de la CPD, des liserés de sulfures de fer ont également été identifiés. La présence de phases de conductivité différente au sein de la couche peut induire une résistivité macroscopique variable selon leur agencement au sein de celle-ci ; c'est pourquoi les faciès de corrosion ont été classés selon différents types. Le Tableau III-6 reprend les analyses effectuées sur tous les objets, ainsi que les phases identifiées et le type de faciès auquel correspond leur système de corrosion.

Dans les faciès de corrosion de type 1 et 2, le MT présente la structure identifiée au paragraphe III.2. Il est constitué d'une part, d'un liseré de calcite en zone interne contenant moins d'1%<sub>mas</sub> de fer et ayant une épaisseur comprise entre 0 et 50 micromètres. D'autre part, sa partie la plus externe contient des marqueurs du sol tels que des grains de quartz et de calcite, ainsi qu'une teneur en fer comprise entre 10 et 40%<sub>mas</sub> sur une épaisseur n'ayant pu être déterminée.

#### a) Faciès de corrosion de type 1

La Figure III-20 présente le schéma du faciès de corrosion de type 1 identifié sur les objets archéologiques. Dans ce faciès, en zone externe, un liseré régulier de magnétite d'environ 10 micromètres d'épaisseur entoure l'ensemble de la CPD, à l'exception de quelques zones sur lesquelles les carbonates de fer croissent jusqu'au milieu transformé. Localement, sur certains échantillons, des zones de contact entre le métal et ce liseré de magnétite ont été observées. La CPD est essentiellement constituée de carbonates soit sous forme de sidérite  $\text{FeCO}_3$  soit sous forme de chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , localisée à l'interface métal/CPD. De plus, sur certains objets, des nodules de magnétite sont également présents dans la matrice de produits de corrosion carbonatés.

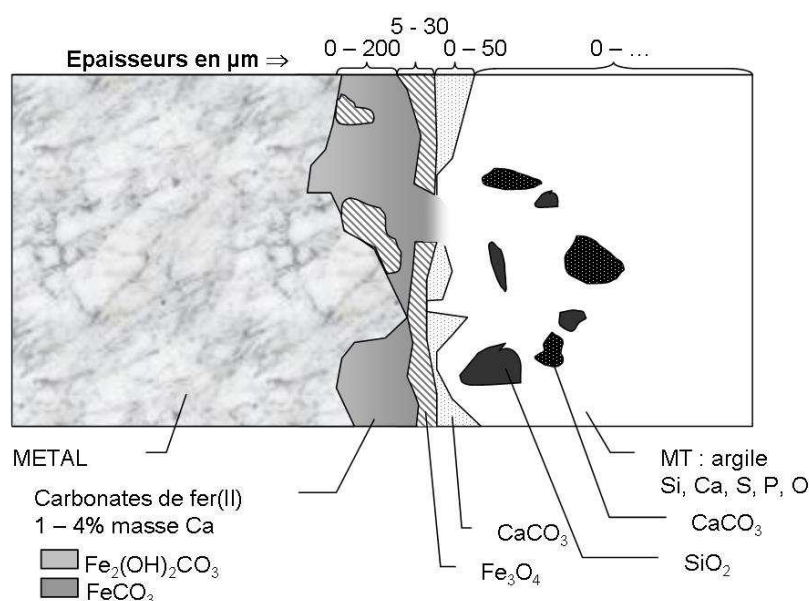


Figure III-20 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 1

b) Faciès de corrosion de type 2

La Figure III-21 présente le schéma récapitulatif du faciès de corrosion de type 2 identifié sur les objets archéologiques. De même que dans le cas présenté ci avant, la CPD a une épaisseur comprise entre 100 et 200 micromètres et est essentiellement constituée de carbonates de fer<sup>(II)</sup> comme la sidérite et la chukanovite. Des zones de magnétite ont également été identifiées sous forme de fins liserés ou de nodules de diamètre de l'ordre d'une dizaine de micromètres, à l'intérieur de la couche carbonatée. Certains sont connectés avec le noyau métallique à l'échelle micrométrique.

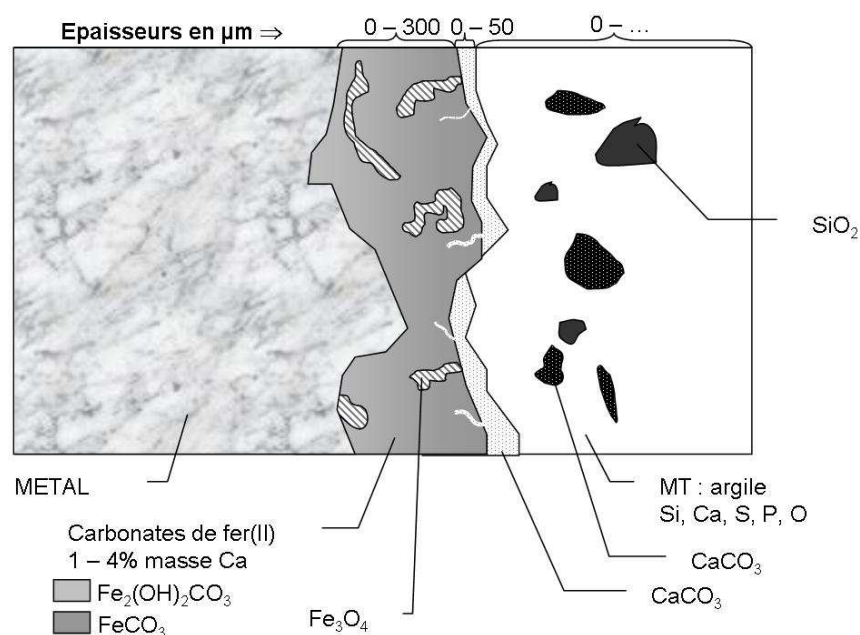


Figure III-21 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 2

c) Faciès de corrosion de type 3

La Figure III-22 présente le schéma du faciès de corrosion identifié sur quatre coupes transversales réalisées sur le clou GL08-17. La partie interne de la CPD est constituée de carbonates de fer sur une épaisseur comprise entre 20 et 50 micromètres. En zone plus externe, elle contient une couche de magnétite d'épaisseur comprise entre 5 et 200 micromètres, parsemée d'un réseau de fissures comblées par de la calcite. Dans le MT, le liseré interne de calcite est présent tout autour de la CPD ; localement, la zone externe du MT contient des éléments du sol ainsi qu'une concentration élevée en fer.

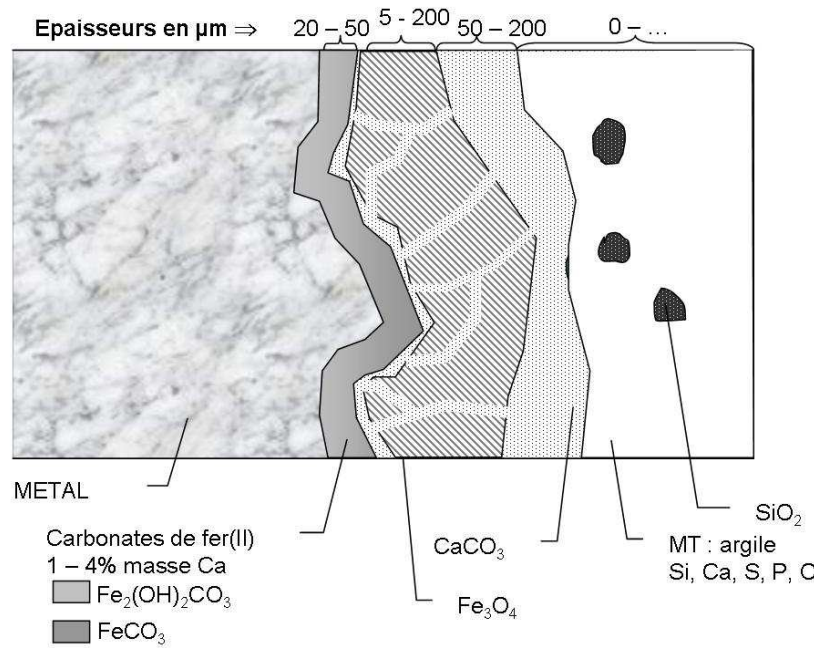


Figure III-22 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 3

### III.3.4. Etude nanométrique de l'interface Métal – CPD

Considérant les hypothèses de présence de couche barrière évoquées dans la littérature, il nous a semblé important d'obtenir des informations sur la nature de l'interface métal/CPD sur une distance inférieure au micromètre. Une première expérience de caractérisation à cette échelle a donc été effectuée sur un clou de Glinet de type 1 (GL08-16) présentant une structure relativement homogène à l'échelle microscopique (une CPD entièrement constituée de sidérite avec un liseré de magnétite en zone externe). L'analyse a été réalisée sur une section transversale à l'interface entre le métal et la CPD (Figure III-23).



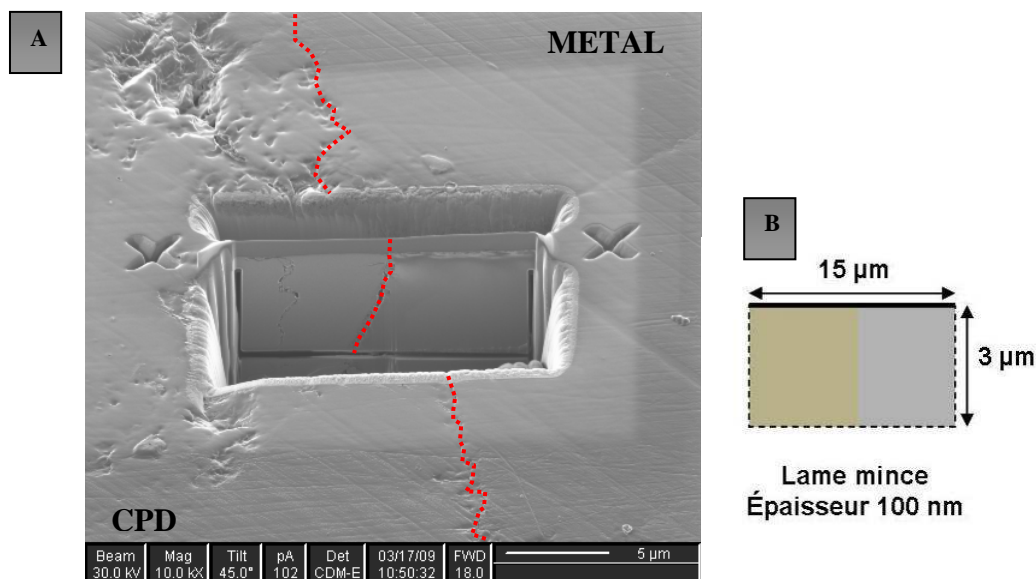


Figure III-23 : A= Microphotographie prise au FIB de la lame mince réalisée sur l'échantillon GL08-16, B= schéma de localisation de la lame mince

Des microphotographies en champ clair ont été réalisées sur la lame mince, à l'interface entre le métal et la CPD, en microscopie électronique en transmission comme le montre la Figure III-24. La zone sombre en haut de l'image correspond au métal et la zone plus claire en bas est la couche de produits de corrosion. Entre le métal et la CPD, une zone d'environ 20 nanomètres d'épaisseur dans les produits de corrosion apparaît plus claire.

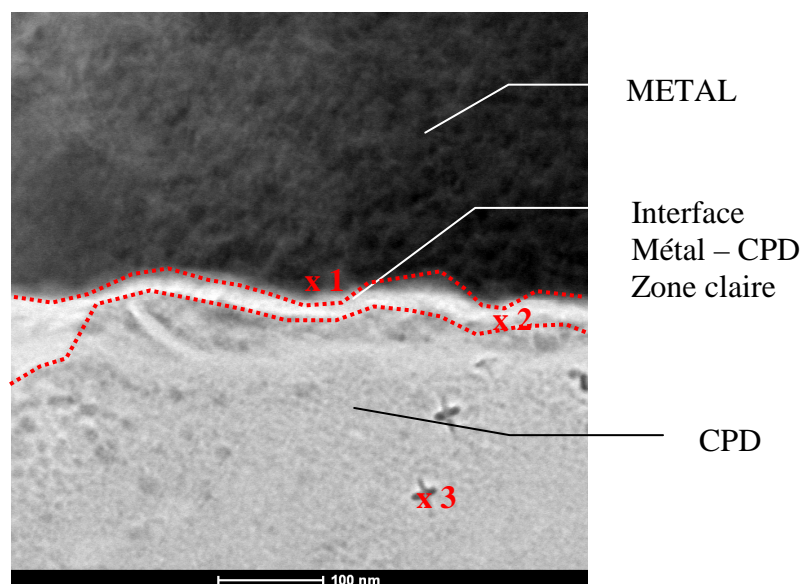


Figure III-24 : Microphotographie MET, interface métal - CPD, GL08-16

La Figure III-25 présente les clichés de diffraction des électrons réalisés à différents endroits de la CPD et du métal. Sur le cliché n°1 effectué dans la partie métallique, des taches de diffraction correspondent à la présence d'un monocristal de fer (Tableau III-3). De plus, sur ce cliché, nous pouvons également identifier quelques cercles dont la présence semble correspondre à celle de la

sidérite. Le cliché 2 a été réalisé sur la zone d'interface plus claire entre le métal et la CPD, et le cliché 3, sur la CPD à une distance de 200 nanomètres de la zone d'interface. Ces deux clichés présentent des cercles et correspondent à des clichés de poudre. Le cliché 3 montre des taches de diffraction caractéristiques d'un monocristal orienté selon une direction alors que le cliché 2 présente des anneaux associés à un polycristal et donc sans orientation préférentielle. Il semble donc qu'il y ait un changement de texture à une distance de 20 nanomètres de cette interface ( $\pm 20$  nanomètres en prenant en compte la taille de la zone analysée).

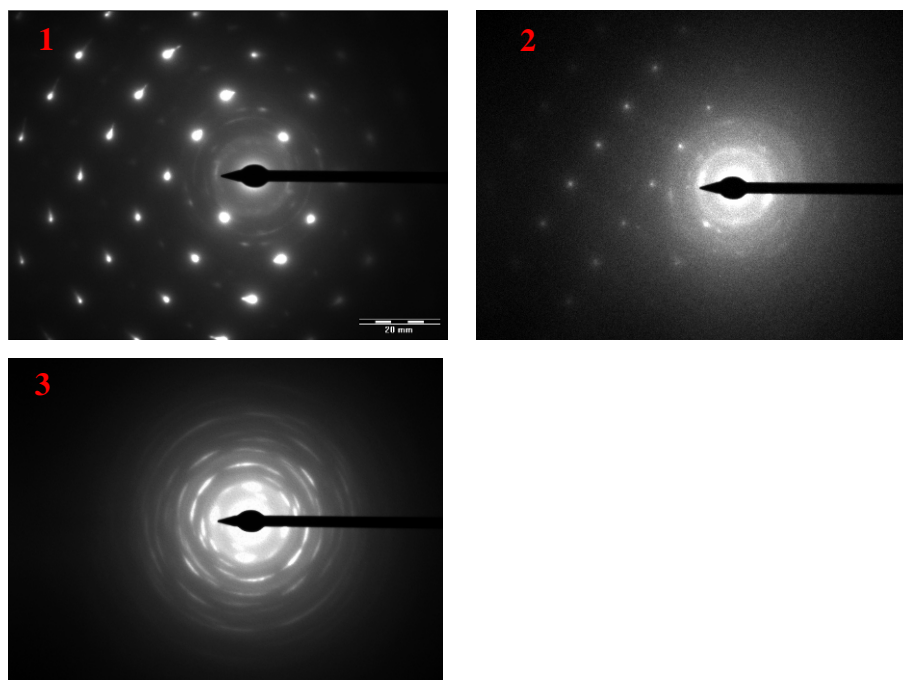


Figure III-25 : Photographie MET et clichés de diffraction des électrons associés à certaines zones, GL08-16

Les distances interréticulaires évaluées sur les anneaux du cliché 2 et les taches du cliché 3 ont été relevées (Tableau III-3). Elles présentent des valeurs très proches (six distances sont identiques) avec quelques disparités. De plus, on constate une bonne cohérence avec les distances de la sidérite, d'après sa fiche JCPDS. Donc, tant à 20 nanomètres de l'interface que dans le reste de la CPD, il semble que la sidérite soit la phase constitutive de la couche. En revanche, la présence d'anneaux à l'interface va dans le sens de grains de très petites tailles présentant une orientation aléatoire alors que les taches révèlent des gros grains orientés selon une direction spécifique (des monocristaux à l'échelle de la taille de la zone analysée de 20 nanomètres). Les textures semblent donc différentes entre la zone interfaciale et le reste de la CPD.

**Tableau III-3 : Distances interatomiques en Angstroms, mesurées dans chaque cliché de diffraction des électrons et valeurs théoriques, Fe et FeCO<sub>3</sub> d'après les fiches JCPDS**

| <i>Fer</i> | <i>Sidérite</i> | <i>Cliché 1</i> | <i>Cliché 2</i> | <i>Cliché 3</i> |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|            | 3,59298         |                 |                 |                 |
|            | 2,79590         |                 | 2,84±0,1        | 2,68±0,1        |
|            | 2,34593         |                 |                 |                 |
|            | 2,13444         |                 | 2,14±0,1        | 2,10±0,1        |
| 2,02672    |                 | 1,99±0,1        |                 |                 |
|            | 1,96545         |                 |                 |                 |
|            | 1,79649         |                 | 1,80±0,1        |                 |
|            | 1,73854         |                 |                 | 1,73±0,1        |
|            | 1,73119         |                 |                 |                 |
|            | 1,52893         |                 | 1,52±0,1        |                 |
|            | 1,50644         |                 |                 | 1,50±0,1        |
| 1,43317    |                 | 1,48±0,1        |                 |                 |
|            | 1,43291         |                 |                 |                 |
|            | 1,42668         |                 |                 |                 |
|            | 1,39700         | 1,39±0,1        |                 |                 |
|            | 1,38192         |                 |                 | 1,38±0,1        |
|            | 1,35495         |                 |                 |                 |
|            | 1,28240         |                 |                 |                 |
|            | 1,25915         |                 |                 |                 |
|            | 1,22708         | 1,22±0,1        | 1,22±0,1        |                 |
|            | 1,20012         |                 |                 |                 |
|            | 1,19766         |                 |                 |                 |
|            | 1,17364         |                 |                 |                 |
| 1,17029    |                 | 1,19±0,1        |                 |                 |
|            | 1,12527         | 1,13±0,1        |                 |                 |
|            | 1,08734         |                 | 1,09±0,1        | 1,08±0,1        |
|            | 1,08188         |                 |                 |                 |
|            | 1,06722         |                 |                 |                 |
| 1,01336    |                 | 1,02±0,1        |                 |                 |
|            | 0,98249         |                 |                 |                 |
|            | 0,97246         |                 | 0,97±0,1        | 0,98±0,1        |
|            | 0,96649         |                 |                 |                 |
|            | 0,93580         |                 |                 | 0,94±0,1        |
|            | 0,93091         |                 |                 |                 |
|            | 0,92565         |                 |                 |                 |
| 0,90640    |                 | 0,86±0,1        |                 |                 |
| 0,82747    |                 | 0,81±0,1        |                 |                 |



### III.4. Mesures de résistance macroscopique

D'après les données de la littérature (cf. § I.2.3), les trois types de faciès identifiés dans les paragraphes précédents sont constitués de phases aux propriétés électroniques très différentes (magnétite fortement conductrice, sidérite plutôt isolante). De plus, ces phases peuvent être agencées dans la couche de manière variable ; elles peuvent notamment être ou ne pas être en contact avec le métal (cf. § III.3.3). Il nous a donc semblé primordial de réaliser une étude de conductivité macroscopique afin d'étudier la possibilité d'un mécanisme de corrosion lié au transport d'électrons. Pour ce faire, la résistance des systèmes de corrosion a été mesurée sur dix clous appartenant aux différents types, par spectroscopie d'impédance en milieu mercure.

Sur l'ensemble de ces objets, trois types de comportement électronique ont pu être mis en évidence : ils correspondent à des clous recouverts d'une couche de produits de corrosion de résistance faible, intermédiaire et élevée.

#### III.4.1. CPD de résistance faible

La Figure III-26 présente les diagrammes de Nyquist de cinq des systèmes métal/CPD/MT des clous immergés en milieu mercure. En ordonnées, la partie imaginaire de l'impédance est positive (son opposé est négatif), ce résultat est un artefact de manipulation dû aux limites du potentiostat lors d'une mesure de court-circuit. En conséquence, les diagrammes ne permettent pas de modéliser les systèmes de corrosion par des circuits équivalents.

La résistance de polarisation du système de corrosion est lue sur l'axe des abscisses de la représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance ; elle est comprise entre 0 et 10 ohms. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle du contact électrique établi entre le fil de cuivre et le métal du clou. Nous pouvons donc considérer que les systèmes de corrosion ayant ce type de comportement n'opposent pas de résistance au passage du courant et sont totalement conducteurs.

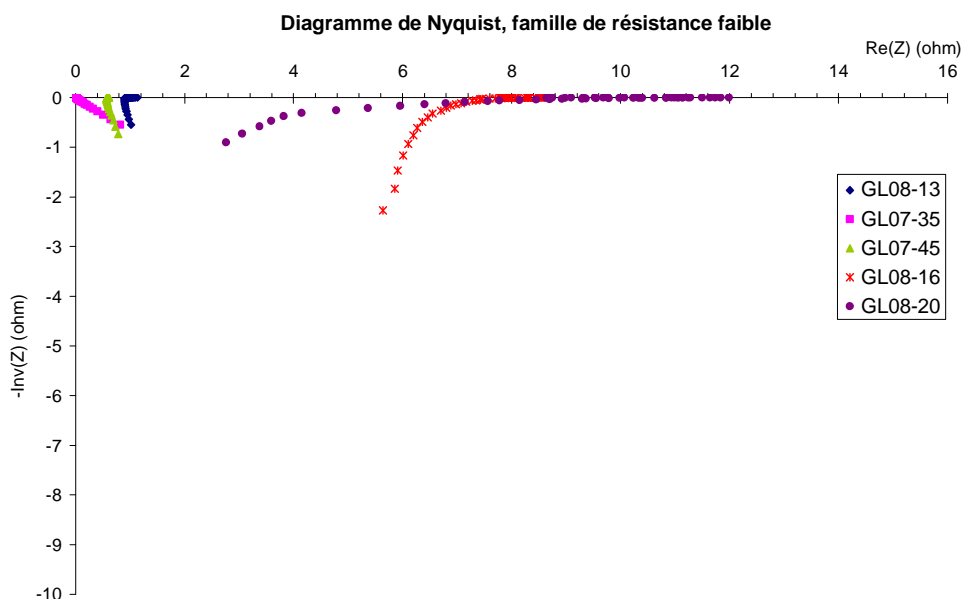


Figure III-26 : Diagrammes de Nyquist, CPD présentant une faible résistance

Il est intéressant de noter que les faciès de corrosion établis sur les cinq clous présentant un comportement électronique conducteur correspondent au type 1 (Tableau III-6). De plus, sur ces échantillons, d'une part des zones de contact sont présentes entre la magnétite et le métal comme l'illustre la Figure III-27, et ce en de nombreuses zones. D'autre part, il existe des endroits dans lesquels le MT est inexistant sur chacun des clous. Ces agencements de la couche ont pour conséquence l'existence d'un contact électrique direct entre le métal et le mercure, via le liseré de magnétite. La valeur de la résistivité macroscopique du système est alors due au contact entre le métal et la magnétite qui est une phase conductrice (cf. § I.2.3).

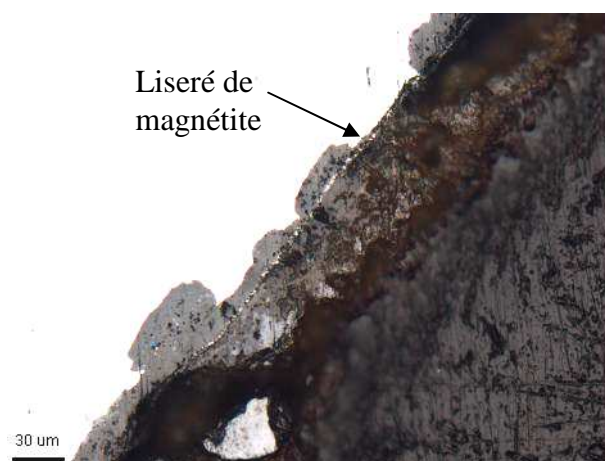
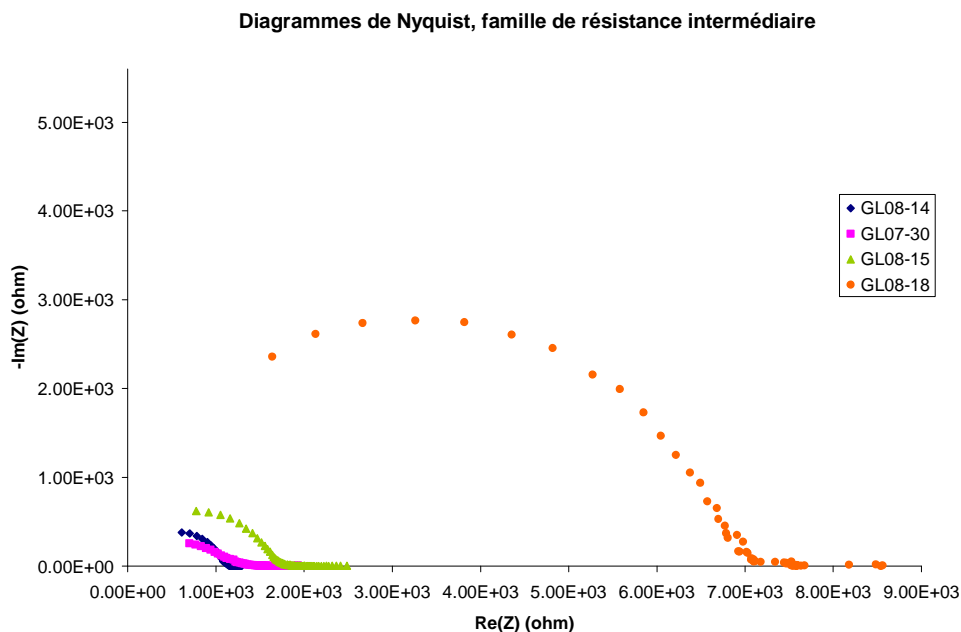


Figure III-27 : Microphotographie optique, zone de contact entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et le métal, coupe transversale GL07-35

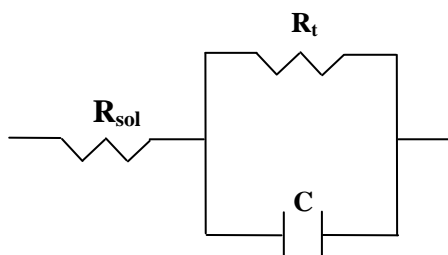
### III.4.2. CPD de résistance intermédiaire

La Figure III-28 présente les diagrammes de Nyquist mesurés sur quatre des clous immergés dans le mercure. Les boucles d'impédance obtenues coupent l'axe des abscisses pour des valeurs comprises entre 1100 et 7000 ohms.



**Figure III-28 : Diagrammes de Nyquist, CPD présentant une résistance intermédiaire**

De façon générale et en première approximation, une boucle simple d'impédance sur un objet immergé dans un liquide peut être modélisée par un circuit équivalent RC parallèle en série avec la résistance de l'électrolyte notée  $R_{sol}$ . La résistance du circuit RC parallèle est la résistance de transfert du système noté  $R_t$  et  $C$  est la capacité de double couche (Figure III-29).



**Figure III-29 : Schéma électrique équivalent  $R_{sol} - (R_t // C)$**

Les valeurs de  $R_t$ ,  $R_{sol}$  et  $C$  sont calculées à l'aide du diagramme de Nyquist expérimental.  $R_{sol}$  est le décalage du demi-cercle par rapport à l'origine du plan complexe. La pulsation du sommet du demi-cercle  $\omega_c$  est liée à la constante de temps du système par la relation (IV-1) :

$$\omega_c = \frac{1}{\tau} \text{ avec } \tau = R_t C \quad (\text{IV-1})$$

La valeur  $R_t$  du système est déduite du diagramme puisque l'impédance  $Z$  est équivalente à la somme ( $R_{sol} + R_t$ ) aux basses fréquences.  $C$  peut alors être calculée par la relation  $C = 1/(\omega_c + R_t)$ .

Dans cette étude, les couches de produits de corrosion sont hétérogènes et épaisses. Il est alors plus cohérent d'introduire une pseudo-capacité ou CPE (*Constant Phase Element*) dans le circuit équivalent. L'impédance d'une CPE est donnée par la relation (IV-2) :

$$Z_{CPE\alpha} = \frac{1}{A_\alpha (j\omega)^\alpha} \text{ avec } 0 \leq \alpha \leq 1 \text{ et } A_\alpha = \text{constante} \quad (\text{IV-2})$$

Par ailleurs, la mesure de résistance est effectuée dans une solution conductrice de mercure (résistivité :  $9,6 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$ ). On peut donc assimiler la résistance de l'électrolyte à une résistance nulle. Dans ce contexte, le circuit équivalent au système de corrosion peut être modélisé selon la Figure III-30 :

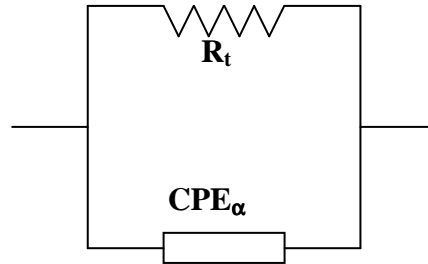
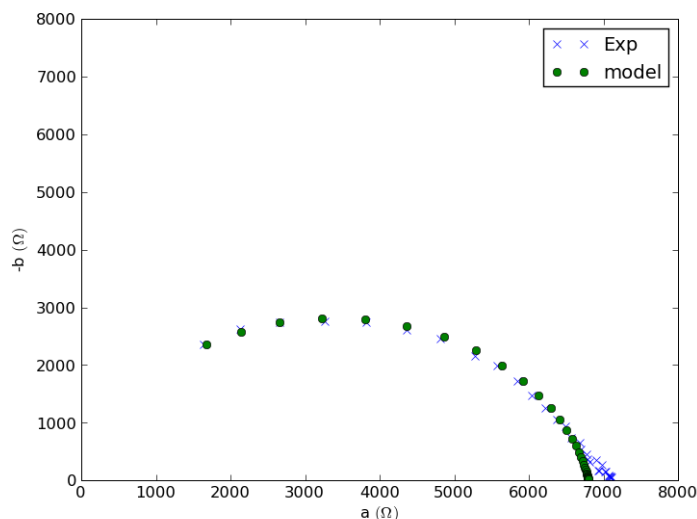


Figure III-30 : Schéma équivalent électrique avec CPE

La représentation du schéma électrique équivalent a été affinée pour chaque système de corrosion de façon à obtenir une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et la modélisation. La Figure III-31 présente les boucles d'impédance expérimentale et modélisée pour l'objet GL08-18.



**Figure III-31 : Diagrammes d'impédance comparés (expérimental/modèle) GL08-18**

Les valeurs de résistance et capacité de la couche sont présentées dans le Tableau III-4. Les résistances de polarisation des couches de produits de corrosion sont comprises entre 1 et 7 kilohms, ce que nous avons défini arbitrairement comme un comportement « intermédiaire » par rapport aux valeurs de résistance électronique faibles exposées dans le paragraphe précédent et à la résistance élevée que nous observerons dans le paragraphe suivant. Quel que soit l'échantillon, la valeur de la pseudo-capacité est faible et peut être induite par les contacts électriques entre les éléments constitutifs du système. Par ailleurs, l'introduction d'une pseudo-capacité peut être interprétée comme une hétérogénéité de distribution dans la couche de corrosion.

**Tableau III-4 : Paramètres modélisés du circuit équivalent pour les échantillons présentant une résistivité intermédiaire**

| <i>Nom de l'échantillon</i> | <i><math>R_t (\Omega)</math></i> | <i><math>CPE (\mu F)</math></i> | <i><math>\alpha</math></i> |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| GL08-18                     | 6800                             | $5.10^{-5}$                     | 0,88                       |
| GL08-15                     | 1650                             | $6.10^{-5}$                     | 0,81                       |
| GL07-30                     | 1200                             | $2.10^{-7}$                     | 0,50                       |
| GL08-14                     | 1105                             | $5.10^{-5}$                     | 0,77                       |

La plupart des objets dont le comportement électronique de la couche de produits de corrosion est intermédiaire, présente le faciès de corrosion de type 2 (Tableau III-6). De même que sur les échantillons présentant une résistance faible, des zones ne contenant pas de MT ont été identifiées, ce qui permet un contact entre le mercure et la CPD lors de la mesure. Cependant, la couche de corrosion du clou GL08-15 est un cas particulier. En effet, bien que présentant une résistance intermédiaire, son

faciès de corrosion est du type 1. Pour justifier le fait qu'il n'est pas mesuré de court-circuit à l'échelle macroscopique, nous pouvons émettre l'hypothèse de l'existence d'une couche de produits de corrosion d'épaisseur nanométrique à l'interface entre le métal et le liseré de magnétite. Cette phase serait moyennement résistante et imposerait son comportement électronique à l'ensemble de la CPD.

### III.4.3. MT de résistance élevée

Le clou GL08-17 présente un comportement électronique différent de ceux mesurés sur les autres échantillons dans les deux précédents paragraphes. Son diagramme de Nyquist obtenu en spectroscopie d'impédance dans le mercure ainsi que les résultats de la modélisation selon le circuit équivalent contenant une pseudo-capacité et une résistance en parallèle sont présentés Figure III-32. Pour pouvoir comparer la valeur de la résistance à celle des systèmes de corrosion des autres échantillons, il a été choisi de modéliser le diagramme par une simple boucle.

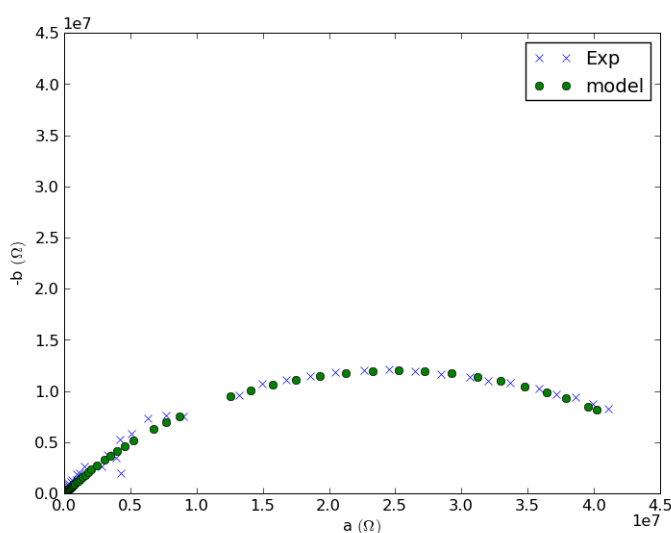


Figure III-32 : Diagramme d'impédance comparé (expérimental/ modèle) totalité du système CPD – MT, GL08-17

Comme pour les précédents objets, le comportement électronique du système a été calculé en modélisant le système par un circuit équivalent. Les résultats de la modélisation de ce circuit sont présentés dans le Tableau III-5. La couche de corrosion présente un comportement de type résistif avec une résistance de l'ordre de 50 megaohms.

Tableau III-5 : Paramètres modélisés du circuit équivalent pour l'échantillon GL08-17 présentant une résistivité élevée

| Nom de l'échantillon | $R_t (\Omega)$ | $CPE (\mu F)$ | $\alpha$ |
|----------------------|----------------|---------------|----------|
| GL08-17              | $5.10^7$       | $8.10^{-9}$   | 0,57     |

Comme il l'a été mentionné dans le bilan concernant la caractérisation morphologique et structurale des systèmes de corrosion, le clou GL08-17 présente le faciès de corrosion de type 3. La présence continue du liseré de calcite en zone externe de la CPD expliquerait le comportement très résistif du clou. Lors de la mesure de résistivité du système, le mercure est mis en contact avec une zone dense de milieu transformé ; la résistivité mesurée correspond alors à celle de la calcite.

### III.5. Bilan de la caractérisation du système de corrosion

Les mesures réalisées sur le milieu d'enfouissement ont révélée une eau de type calco-carbonique, proche de la neutralité. Deux ans après la remise à l'air du système lors de la mise en place des piézomètres, l'environnement a évolué vers des conditions réductrices caractérisées par une faible teneur en oxygène et une eau contenant une forte teneur en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  soluble.

La caractérisation morphologique, élémentaire et structurale des couches de corrosion effectuée sur des coupes transverses d'objets enfouis a révélé des couches majoritairement constituées de carbonates de fer(II) sous forme de sidérite  $\text{FeCO}_3$  ou de chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  ainsi que de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Selon l'agencement de ces phases dans la couche et selon la présence du milieu transformé, les propriétés électroniques macroscopiques des couches de corrosion varient.

Les mesures de résistivité macroscopique des couches de corrosion effectuées en EIS en milieu mercure sur les échantillons ont révélé que trois types de comportement pouvaient être différenciés selon les faciès de corrosion identifiés sur les objets.

Les CPD présentant une zone de connexion entre le métal et un liseré de magnétite ainsi qu'un MT discontinu ont un comportement macroscopique conducteur ; la résistance mesurée du système est en dessous des limites du potentiostat. Les CPD constituées essentiellement de carbonates de fer<sup>(II)</sup> et de quelques zones de magnétite (faciès de type 2) présentent une résistance intermédiaire de l'ordre de 1000 ohms. Le dernier type de comportement analysé sur les clous est celui d'un système très résistant ; sur cet objet, une gangue de calcite entoure l'ensemble de la surface des produits de corrosion. La résistance élevée du système correspond donc à celle du MT. Le Tableau III-6 résume les faciès de corrosion associés aux mesures de résistivité macroscopique effectuées sur les clous provenant du site de Glinet.

**Tableau III-6 : Schéma récapitulatif de la caractérisation du système de corrosion effectuée sur les clous de Glinet, C = connection avec le métal, L= présence locale**

| N°<br>échantillon | Epaisseur<br>moyenne de la<br>CPD (µm) | Type de faciès<br>de corrosion | Comportement<br>électronique | Phases identifiées                                |                   |                                |                   |                   | MT      |   |
|-------------------|--|--------------------------------|------------------------------|---|-------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------|---|
|                   |  |                                |                              | Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | FeCO <sub>3</sub> | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                   | Sulfure<br>de fer | Calcite | Zones contenant des<br>marqueurs du sol |
|                   |  |                                |                              |   |                   | Nodules<br>internes            | Liseré<br>externe |                   |         |   |
| GL07-29           | 200                                    | 2                              | -                            | L   | X                 | X                              | -                 | -                 | L       | L                                       |
| GL07-30           | 160                                    | 2                              | 1,3 kΩ                       | L   | X                 | X                              | -                 | -                 | L       | L                                       |
| GL07-32           | 110                                    | 2                              | -                            | -   | X                 | X                              | -                 | -                 | L       | L                                       |
| GL07-35           | 45                                     | 1                              | R < 10 Ω                     | L   | X                 | -                              | XC                | -                 | L       | L                                       |
| GL07-43           | 90                                     | 1                              | -                            | L   | X                 | X                              | X                 | X                 | L       | L                                       |
| GL07-44           | 200                                    | 2                              | -                            | L   | X                 | X                              | -                 | -                 | L       | L                                       |
| GL07-45           | 30                                     | 1                              | R < 10 Ω                     | L   | X                 | X                              | XC                | -                 | L       | L                                       |
| GL07-46           | 190                                    | 2                              | -                            | -   | X                 | X                              | -                 | -                 | L       | L                                       |
| GL07-50           | 100                                    | 1                              | -                            | -   | X                 | -                              | X                 | X                 | L       | L                                       |
| GL08-13           | 100                                    | 1                              | R < 10 Ω                     | L   | X                 | X                              | X                 | X                 | L       | L                                       |
| GL08-14           | 60                                     | 2                              | 1,2 kΩ                       | L   | X                 | X                              | -                 | X                 | L       | L                                       |
| GL08-15           | 40                                     | 1                              | 1,7 kΩ                       | L   | X                 | X                              | X                 | -                 | L       | L                                       |
| GL08-16           | 100                                    | 1                              | R < 10 Ω                     | L   | X                 | -                              | XC                | X                 | L       | L                                       |
| GL08-17           | 90                                     | 3                              | 20 MΩ                        | L   | X                 | -                              | X                 | -                 | X       | X                                       |
| GL08-18           | 200                                    | 2                              | 7 kΩ                         | L   | X                 | X                              | -                 | X                 | L       | L                                       |
| GL08-20           | 30                                     | 1                              | R < 10 Ω                     | L   | X                 | -                              | XC                | -                 | L       | L                                       |





## **Chapitre 4**

# **Propriétés électroniques du système de corrosion et étude de la réaction cathodique**



## **IV. Propriétés électroniques de la couche de produit de corrosion et étude de la réaction cathodique**

La caractérisation morphologique, élémentaire et structurale a permis de révéler trois types de faciès formés en conditions anoxiques carbonatées. Ceux-ci se distinguent par le fait qu'ils contiennent des agencements de phases de propriétés électroniques différentes, connectées ou non au substrat métallique. Il apparaît donc intéressant d'étudier les comportements de ces trois systèmes pour différents aspects. Nous nous intéresserons d'abord au comportement électrochimique global de la couche par mesures chronoampérométriques. Ceci se fera uniquement sur les objets présentant le faciès de type 2, présentant une résistance de quelques kilohms, ce système étant celui dans lequel la conduction des électrons peut être en concurrence avec le transport de l'eau. Dans un second temps, nous chercherons à localiser les sites de réaction cathodique à l'intérieur des différents types de CPD. Cette étude sera menée à l'aide de marqueurs spécifiques (sels de cuivre) permettant de mettre en évidence les zones de consommation d'électrons en forçant la réaction d'oxydoréduction entre le fer métallique et le cuivre<sup>(II)</sup>. Enfin, nous pisterons les zones de localisation des produits de corrosion précipités néoformés suite à une remise en corrosion dans un électrolyte deutéré. Cette triple approche nous permettra de mieux cerner les propriétés électrochimiques globales des systèmes de corrosion ainsi que de préciser certaines hypothèses de mécanismes qui seront discutées dans la partie suivante.

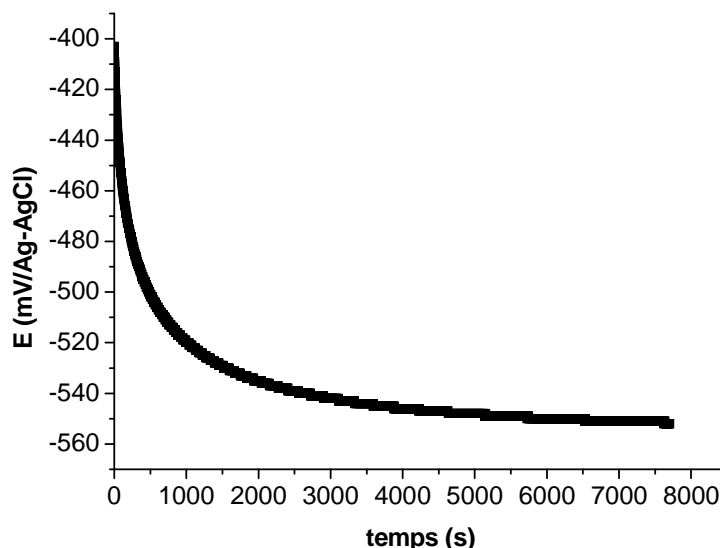
### **IV.1. Comportement électrochimique global de la CPD**

Le comportement de la CPD est analysé sur les objets présentant le faciès de corrosion de type 2 et une résistance de quelques kilohms, intermédiaire entre les deux autres systèmes. Pour cela, des mesures chronoampérométriques cathodiques permettent d'identifier, selon la forme de la courbe courant-potentiel, le phénomène limitant de la réaction cathodique entre les trois hypothèses possibles : diffusion de l'eau vers la surface réactionnelle, transport d'électrons vers cette même surface ou cinétique de la réaction.

#### **IV.1.1. Démarche expérimentale**

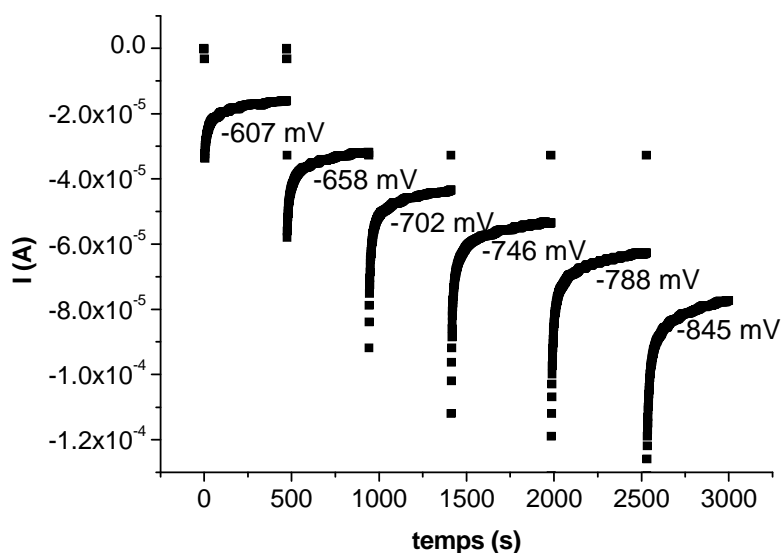
Pour chaque manipulation, l'échantillon est placé dans un autoclave initialement sans solution et mis sous vide primaire. Cette première phase est destinée à vider les pores des produits de corrosion de l'air qu'ils contiennent. Ensuite, la solution de site synthétique (cf. § II.6.1) est injectée dans l'autoclave après avoir été dégazée par bullage d'un mélange CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. L'évolution du potentiel libre de l'objet est suivie depuis l'injection de la solution (Figure IV-1). Sa diminution au court du temps est

due à une désaération du milieu qui devient de plus en plus anoxique. Après quelques heures de dégazage, la valeur du potentiel libre ne varie plus (-556 mV/Ag-AgCl pour l'échantillon GL08-14) ; il est considéré à ce stade que le milieu d'immersion est anoxique.



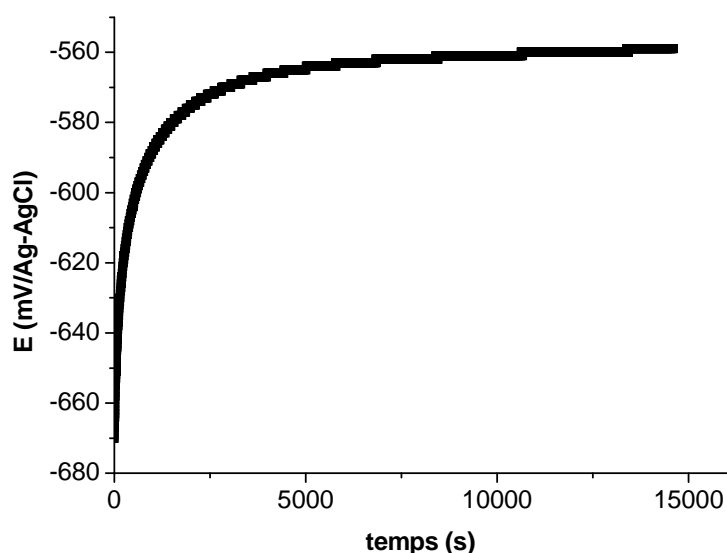
**Figure IV-1 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps, dégazage de la solution, GL08-14**

La deuxième étape est celle de la mesure chronoampérométrique. Dans le cas d'une mesure voltamétrique classique, l'utilisation d'une méthode dynamique aurait imposé un choix de vitesse de balayage. Or les constantes de temps pour une couche de produits de corrosion épaisse ne sont pas connues. Il a donc été choisi de travailler en tracé séquentiel et d'attendre l'état stationnaire. Des valeurs décroissantes de potentiel cathodique sont imposées par palier et l'évolution du courant est suivie. La Figure IV-2 présente les courbes de suivi de l'évolution du courant en fonction du temps enregistrées pour l'objet GL08-14 pour différentes valeurs de potentiel imposé (-607, -658, -702, -746, -788 et -845 mV/Ag-AgCl). A chaque palier, le courant cathodique subit une forte augmentation puis diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante ; nous avons considéré arbitrairement que sa valeur est stabilisée quand la tangente à la courbe présente une pente inférieure à  $10^{-8}$  A/s, ce qui a été le cas après 500 secondes pour chaque palier.



**Figure IV-2 : Evolution du courant cathodique en fonction du temps après imposition de différentes valeurs de potentiel, GL08-14**

Après l'imposition du dernier palier, l'évolution du potentiel de corrosion est suivie de façon à vérifier qu'il retourne vers la valeur initiale, mesurée en début d'expérience. Ceci indique que la couche de produits de corrosion n'a pas subi de transformation macroscopique majeure. La Figure IV-3 présente l'évolution de ce potentiel libre mesuré sur le clou GL08-14 après imposition de potentiels cathodiques. Après 4 heures, celui-ci revient à sa valeur initiale de -556 mV/Ag-AgCl.



**Figure IV-3 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps, après imposition de potentiels cathodiques, GL08-14**

### IV.1.2. Courbes courant-potentiel

La Figure IV-4 reporte les courbes courant-potentiel effectuées à partir des mesures de chronoampérométrie sur les quatre clous GL08-14, GL08-15, GL08-18 et GL07-30. Pour les quatre objets, la surtension maximale imposée est de -250 mV par rapport au potentiel libre afin de ne pas induire une trop grande perturbation dans le système.

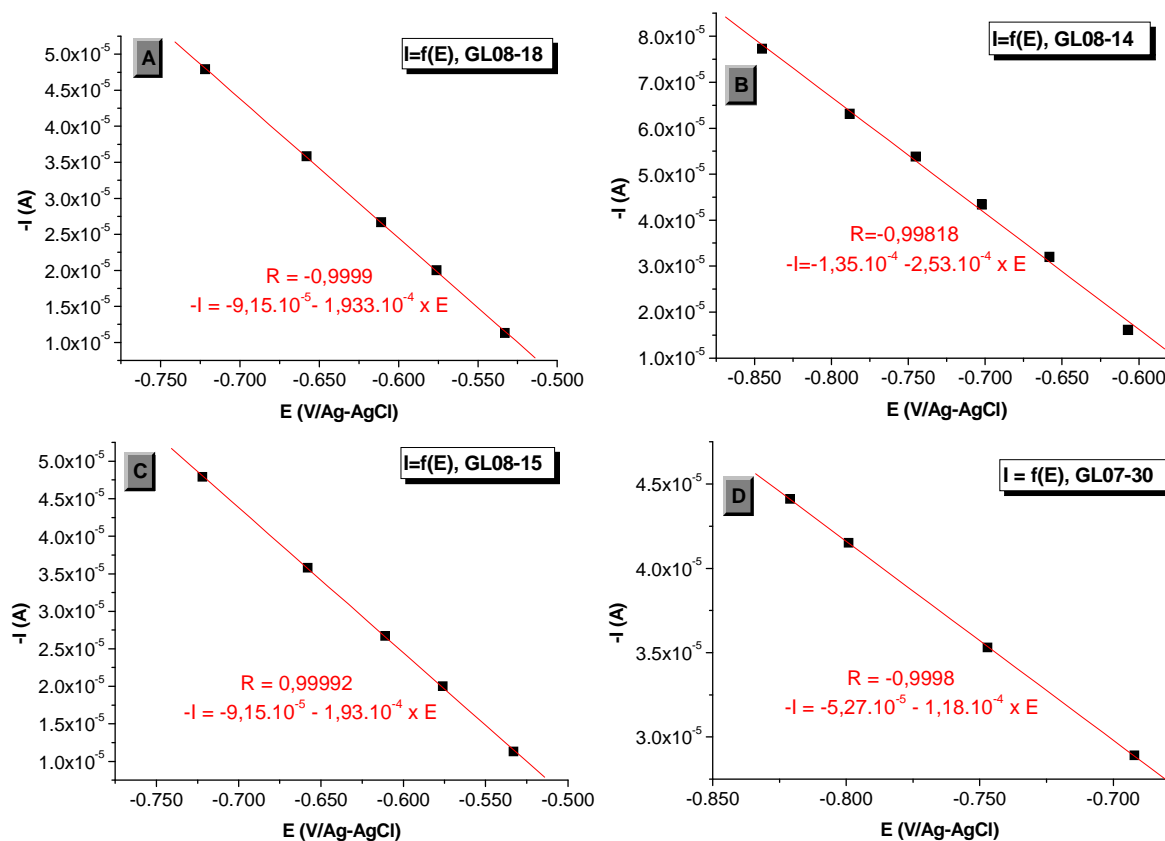


Figure IV-4 : Courbe  $I = f(E)$  extrapolée à partir des mesures chronoampérométriques, A= GL08-18, B= GL08-14, C= GL08-15, D= GL07-30

Trois types de relations peuvent unir le potentiel et le courant selon l'étape limitante considérée. Leur allure a été reportée dans la Figure IV-5.

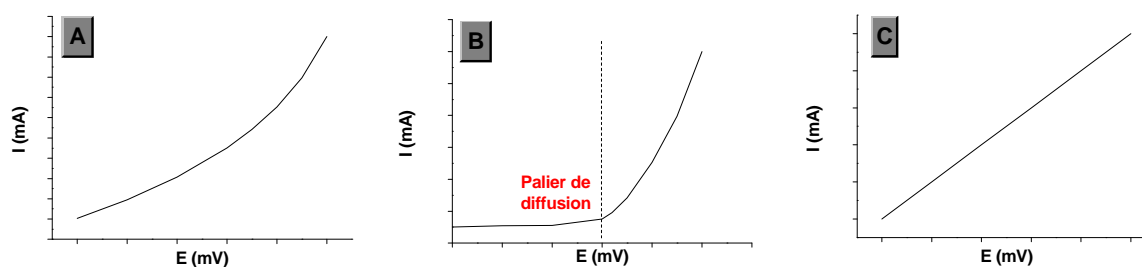


Figure IV-5 : Allure des courbes courant-potentiel (en valeur absolue) selon l'étape limitante du processus cathodique, A= cinétique de transfert de charges, B= diffusion des espèces, C= transport d'électrons

La Figure IV-4 montre également le résultat de l'extrapolation linéaire des données chronoampérométrique pour les quatre clous testés. Le coefficient de régression est dans tous les cas supérieur à 0,99. Il apparaît donc que, dans la gamme comprise entre le potentiel d'abandon et -250 mV par rapport à ce potentiel, la relation unissant le courant au potentiel est linéaire. En considérant les mécanismes précédemment exposés et la forme des courbes courant-potentiel qu'ils génèrent, il semble que pour les systèmes de type 2, le flux d'électrons y est donc l'étape limitante (cf. § V.3.3). En conséquence, une résistance de polarisation qui correspond à l'inverse de la pente peut être calculée pour chaque système. Cette valeur a été comparée à celle mesurée en milieu mercure (cf. § III.4.2). Le Tableau IV-1 reprend les valeurs de résistances obtenues par ces deux méthodes. Notons que ces valeurs sont largement supérieures à celle de la résistance de la solution électrolytique (cf. § II.6.1). Nous pouvons donc écarter toute hypothèse de mesure de chute ohmique de cette solution et nous considérerons que les valeurs des résistances mesurées sont dues aux propriétés de la couche.

**Tableau IV-1 : Résistance du système de corrosion évaluée en milieu aqueux par chronoampérométrie et en milieu mercure par EIS**

| <i>Nom de l'échantillon</i>                            | <b>GL08-14</b> | <b>GL08-15</b> | <b>GL08-18</b> | <b>GL07-30</b> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <b><i>R en milieu aqueux (<math>\Omega</math>)</i></b> | 3300 – 3900    | 5527 – 5458    | 7000 – 7500    | 6500 – 7200    |
| <b><i>R en milieu Hg (<math>\Omega</math>)</i></b>     | 1200           | 1700           | 7200           | 1400           |

Dans la famille de clous de type 2, présentant un comportement électronique de type « intermédiaire », la résistance mesurée est de l'ordre du kiloohm. De plus, on observe une bonne cohérence entre les résultats obtenus par les courbes courant-potentiel et par spectroscopie d'impédance en milieu mercure. Nous discuterons dans le chapitre 5 (cf. V.3.1) les mécanismes pouvant être à l'origine de ce type de comportement.

## **IV.2. Localisation des zones de consommation d'électrons dans la CPD**

### **IV.2.1. Principe**

Le but est ici d'identifier les zones de consommation des électrons dans la CPD par un marquage de la réaction. Le choix du marqueur a porté sur un couple redox ayant un potentiel supérieur à celui du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ( $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0,00 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) : le couple  $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(0)}$  ( $E_{\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(0)}} = 0,33 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Le choix de ce couple a été effectué d'une part, en raison de son potentiel redox, supérieur à celui de l'eau et qui induit que la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^{(0)}$  soit la réaction



majoritaire lors de l'imposition de courant cathodique et d'autre part, parce que ce potentiel n'est pas assez élevé pour induire de changement dans la nature des produits de corrosion. Nous pouvons donc penser que les zones de consommation d'électrons de la réaction entre le fer et l'eau sont potentiellement les mêmes que celles de la réaction entre le fer et le cuivre. La localisation des zones de réduction de  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  en  $\text{Cu}_{\text{métal}}$  pourrait donc être interprétée comme indicateur des zones de consommation d'électrons à l'intérieur de la CPD lors du processus cathodique.

Ajoutons que l'utilisation de ce marqueur permettra également de préciser le transport des espèces dans le milieu poral constitué par la CPD. Pour ce faire, nous veillerons à saturer les pores accessibles par l'électrolyte contenant les sels de cuivre dès le début de l'expérience.

#### IV.2.2. Méthodologie

Les immersions d'objets ont été effectuées dans la solution synthétique de Glinet présentée dans le chapitre 2 (cf. § II.6.1), dans laquelle une concentration de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  sous forme de chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$  a été introduite.

De même que pour l'expérience précédente, le dégazage de la solution est effectué par bullage d'un mélange gazeux  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Pendant cette étape, l'évolution du potentiel libre de l'objet est également suivie. Après 2 jours, la stabilisation de sa valeur à un potentiel fortement négatif est interprétée par le fait que l'eau synthétique ne contient plus d'oxygène résiduel.

Deux types d'expérimentations sont effectués ; d'une part, pendant 24 semaines en laissant le potentiel évoluer librement et d'autre part, pendant une période plus courte, en imposant un potentiel cathodique de -250 mV par rapport au potentiel de corrosion.

Pour les clous qui subissent une imposition de potentiel, un vide préalable de l'autoclave permet dans un premier temps, d'enlever l'oxygène résiduel des pores et dans un second temps, de les saturer en électrolyte par aspiration de la solution. Comme le montre le Tableau IV-2, les expérimentations portent sur des échantillons présentant les différents types de faciès de corrosion identifiés au chapitre 3 (cf. § III.3.3). Dans un premier temps, le clou GL08-16 dont le faciès de corrosion est du type 1 et dont le comportement macroscopique est conducteur, est immergé en milieu cuivrique anoxique à potentiel cathodique imposé pendant 5 jours. Les objets GL08-18, GL08-15 et GL08-30-A (faciès de type 2) subissent une imposition de potentiel en milieu cuivrique pendant 2 semaines. Il est choisi de prolonger le temps d'immersion par rapport à l'objet de type 1 à cause de la plus faible conductivité de la couche de corrosion de ces clous. En outre, l'immersion de l'échantillon

GL08-12 (type 2) en milieu cuivrique pendant 24 semaines, sans imposer de potentiel ni saturer au préalable les pores, permet de fournir des informations quant à l'évolution en conditions « naturelles » des objets.

Parallèlement à ces expérimentations, comme la sidérite est la principale phase identifiée dans le faciès des objets analysés, nous avons testé ses propriétés conductrices. Pour ce faire, une immersion est effectuée sur une électrode de fer présentant une « fine » couche de produits de corrosion essentiellement constituée de sidérite.

En fonction de la quantité de cuivre déposé, différentes techniques sont utilisées pour localiser et déterminer la valence des précipités : microscopie optique (MO) pour les zones de taille importante, MEB-EDS, microfluorescence X, microdiffraction et microspectroscopie d'absorption des rayons X dans les zones où le cuivre n'est pas visible en microscopie optique. Une première observation de la surface des échantillons en MEB-EDS est complétée par des analyses sur des coupes transverses.

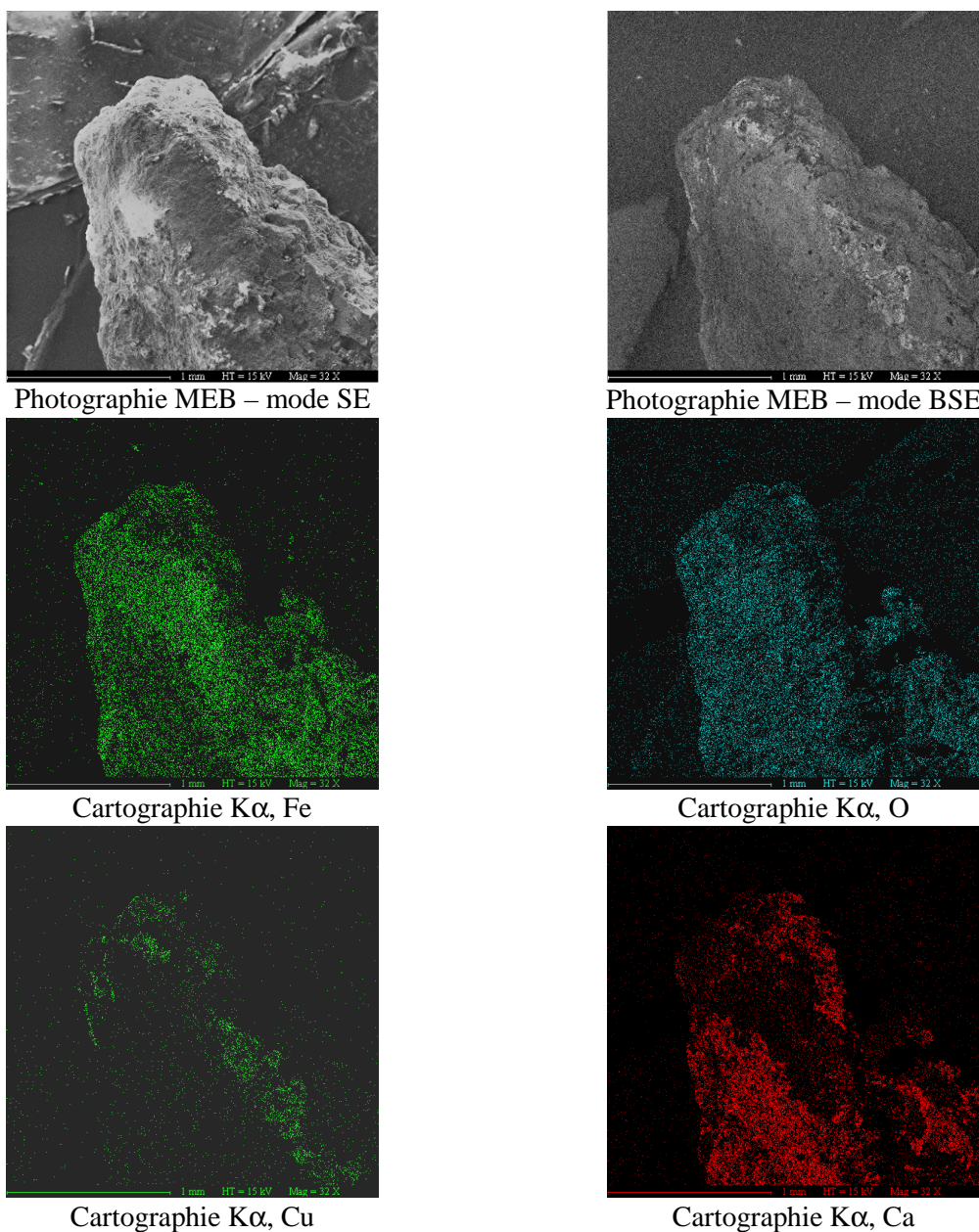
**Tableau IV-2 : Récapitulatif des conditions analytiques des expérimentations en milieu marqué au cuivre**

| N°<br>échantillon | Faciès   | Imposition<br>de potentiel | Durée<br>d'immersion | Identification des zones de cuivre |         |     |     |     |
|-------------------|----------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|---------|-----|-----|-----|
|                   |          |                            |                      | MO                                 | MEB-EDS | XRF | XRD | XAS |
| GL08-16           | Type 1   | -250 mV/E <sub>cor</sub>   | 5 jours              | X                                  | X       | X   | -   | -   |
| GL08-18           | Type 2   | -250 mV/E <sub>cor</sub>   | 2 semaines           | X                                  | X       | X   | -   | X   |
| GL08-15           | Type 2   | -250 mV/E <sub>cor</sub>   | 2 semaines           | X                                  | -       | -   | -   | -   |
| GL07-30-A         | Type 2   | -250 mV/E <sub>cor</sub>   | 2 semaines           | X                                  | -       | -   | -   | -   |
| GL08-12           | Type 2   | -                          | 24 semaines          | -                                  | X       | X   | X   | X   |
| Electrode 45      | Sidérite | -250 mV/E <sub>cor</sub>   | 5 jours              | -                                  | X       | -   | -   | -   |

### IV.2.3. Résultats

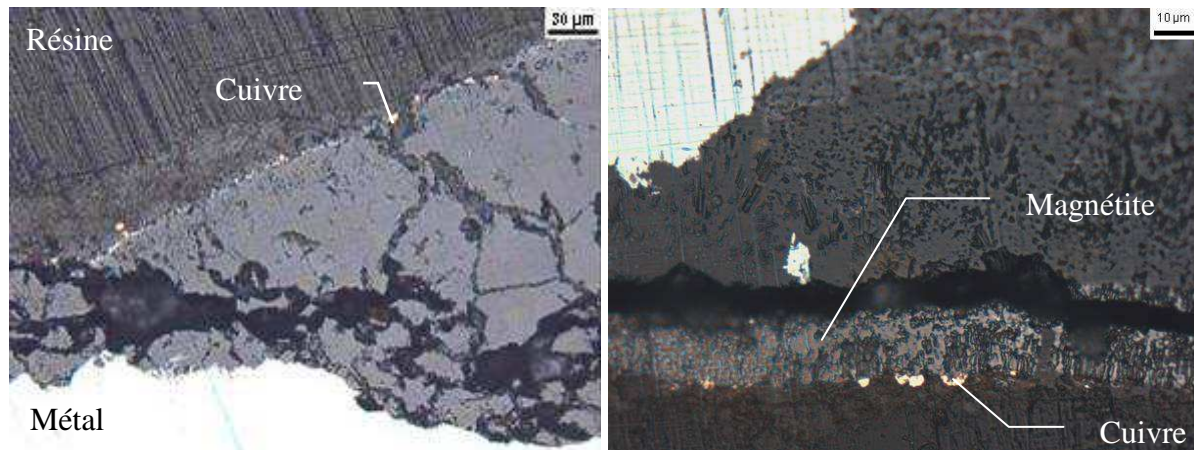
#### a) Faciès de corrosion de type 1

La Figure IV-6 présente des photographies réalisées en microscopie électronique à balayage sur la pointe du clou GL08-16 ainsi que les cartographies X extraites de la raie K $\alpha$  associées du fer, de l'oxygène, du cuivre et du calcium. Sur celle du cuivre, il est possible d'identifier des zones dont la teneur en cuivre est estimée entre 20 et 50%<sub>mas</sub> en EDS.



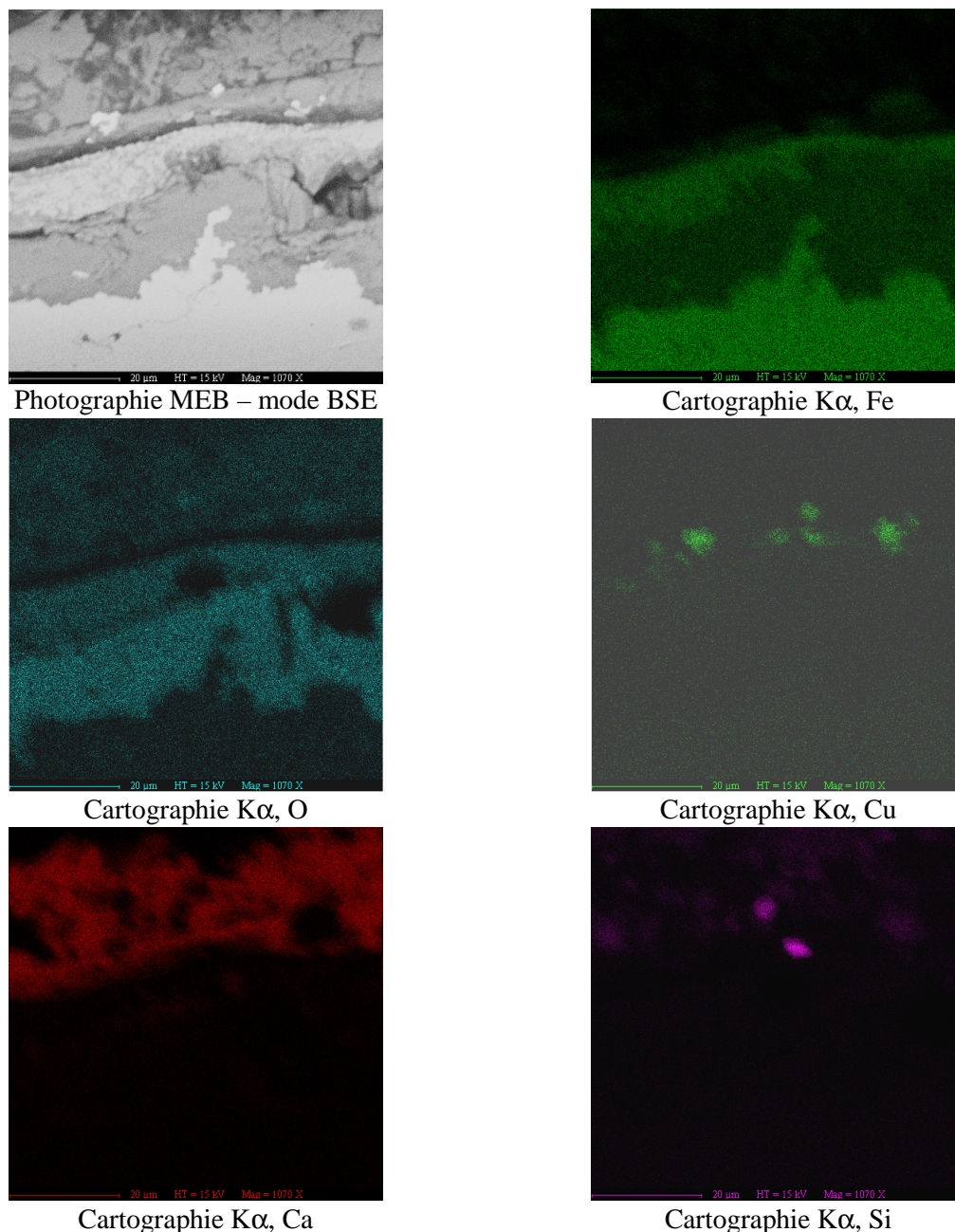
**Figure IV-6 : Microphotographies MEB en mode électrons secondaires et rétrodiffusés et cartographies X associées, surface de l'échantillon GL08-16**

Ces analyses de surface sont complétées par une étude des sections transversales. Le cuivre métallique est clairement identifiable par microscopie optique (Figure IV-7) et se présente sous forme de nodules jaunes/oranges situés en zone externe de la CPD et plus précisément à l'extérieur du liseré de magnétite. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en milieu mercure, qui laissait penser que la faible résistance du système pouvait induire un transport des électrons dans la couche et donc des zones de réaction cathodique et anodique sur des sites différents.



**Figure IV-7 : Microphotographies optiques, zones de cuivre, coupe transversale GL08-16**

La cartographie X du cuivre réalisée par MEB-EDS (Figure IV-8) confirme que celui-ci est localisé en zone externe de la CPD, puisque l'apport en cuivre y est plus important. De plus, une comparaison des cartographies X du fer et du cuivre révèle que la précipitation du cuivre métallique s'effectue préférentiellement dans les zones les plus poreuses la couche. Ainsi, la couche de produits de corrosion étant plus dense et moins poreuse que le milieu transformé, le cuivre métallique croît plus facilement dans le MT, bien que les phases constitutives de cette zone soient isolantes.



**Figure IV-8 : Microphotographie MEB en mode électrons rétrodiffusés et cartographies X associées, coupe transversale GL08-16**

L'analyse par microfluorescence X sous rayonnement synchrotron effectuée sur une section transversale permet de réaliser un profil de la répartition du cuivre dans la CPD, du métal vers le MT (Figure IV-9). Elle révèle que le cuivre est essentiellement présent en zone externe de la CPD, sur une épaisseur d'environ 50 micromètres. Par ailleurs, sa quantité décroît rapidement lorsqu'on se rapproche de l'interface avec le métal. Ainsi sur l'ensemble de la CPD, le cuivre est présent de façon diffuse (jusqu'à au moins 5 micromètres de l'interface métallique). La présence de cuivre dans la CPD est due à l'aspiration de la solution cuivrique dans les pores, comme nous en discuterons dans le chapitre 5 (cf. § V.3.1).

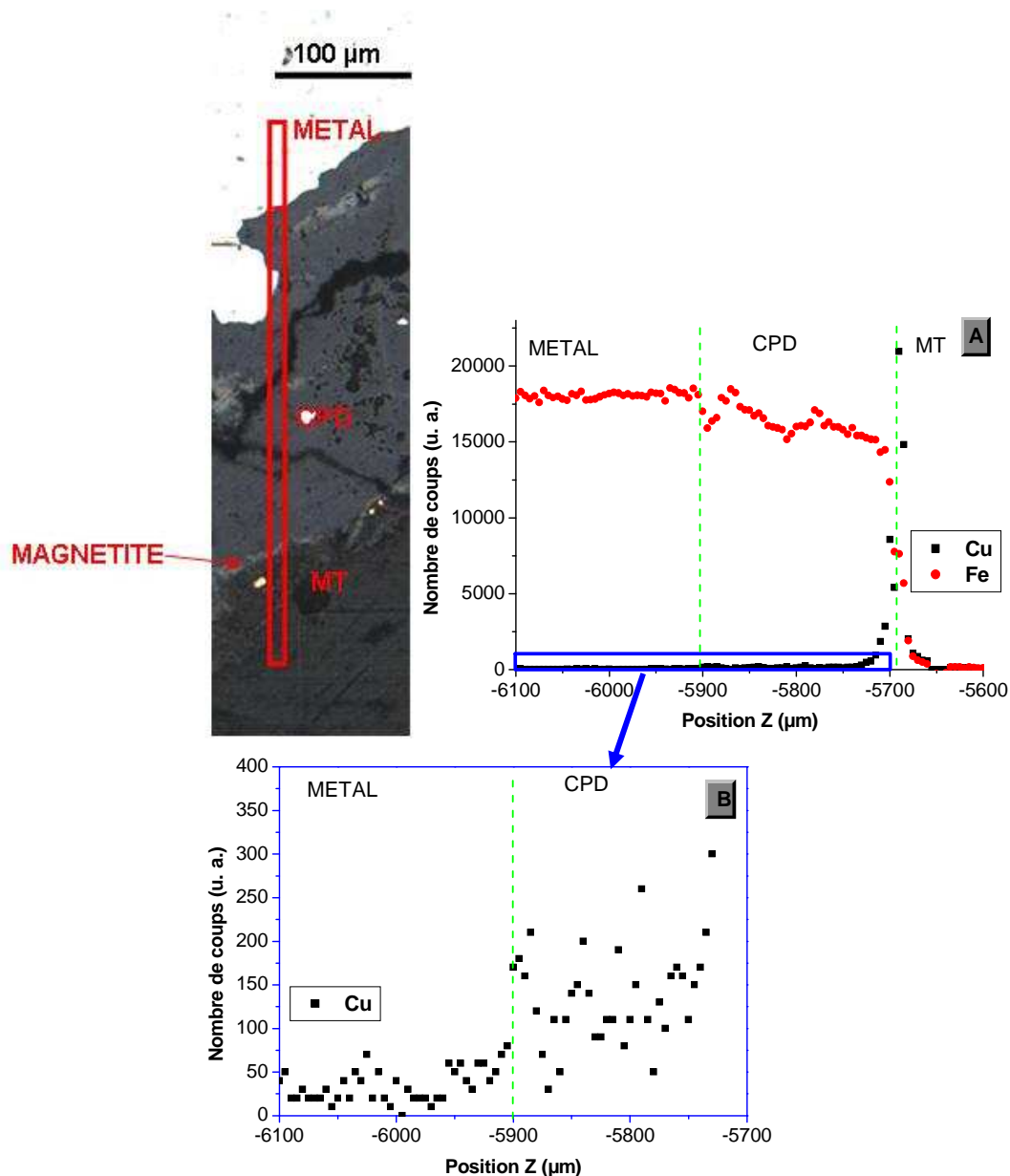
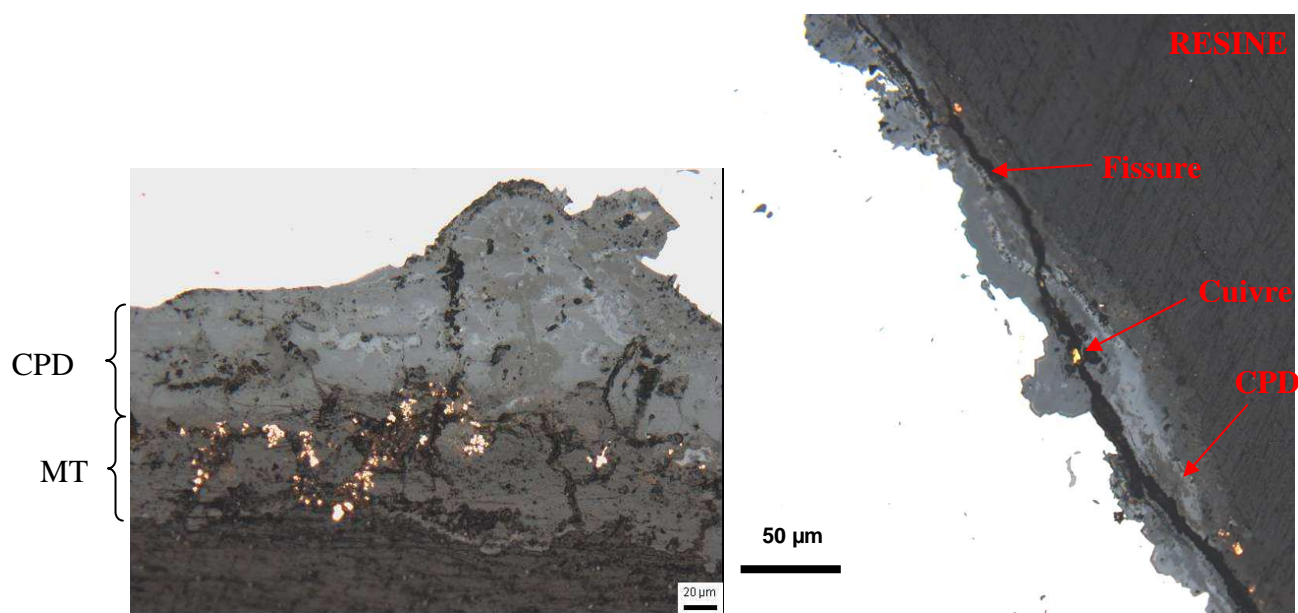


Figure IV-9 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-16 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies  $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du métal au MT, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau  $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ , DiffAbs Soleil)

#### b) Faciès de corrosion de type 2

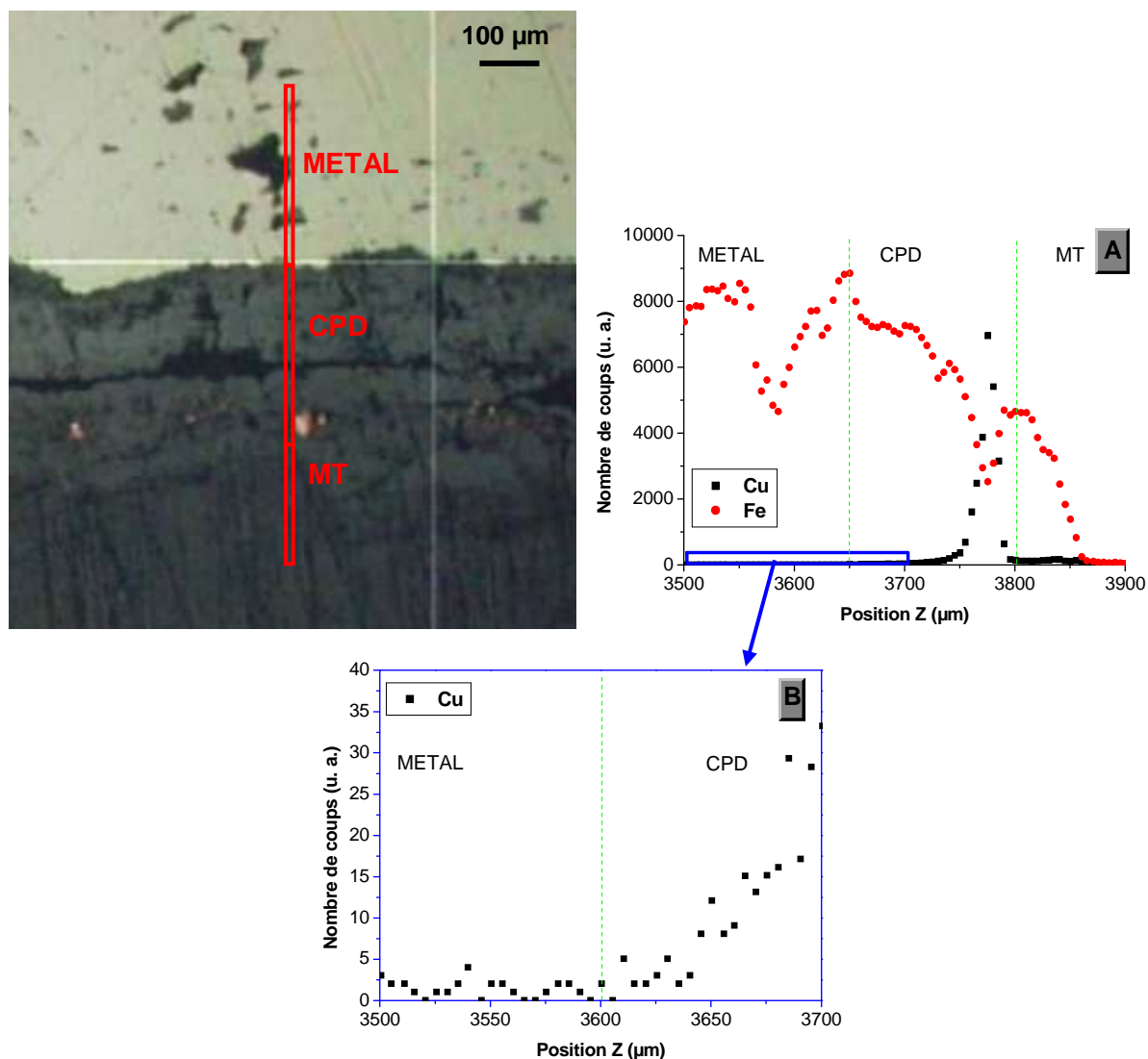
Pour ce type de faciès, le cuivre métallique est visible en microscopie optique sur coupe transversale dans le MT et en zone externe de la CPD (Figure IV-10). En outre, sur certains objets (GL08-15), des zones de cuivre métallique ont également été identifiées dans des parties fissurées de la CPD.





**Figure IV-10 : Microphotographies optiques, zones de cuivre, coupes transversales GL08-18 et GL08-15**

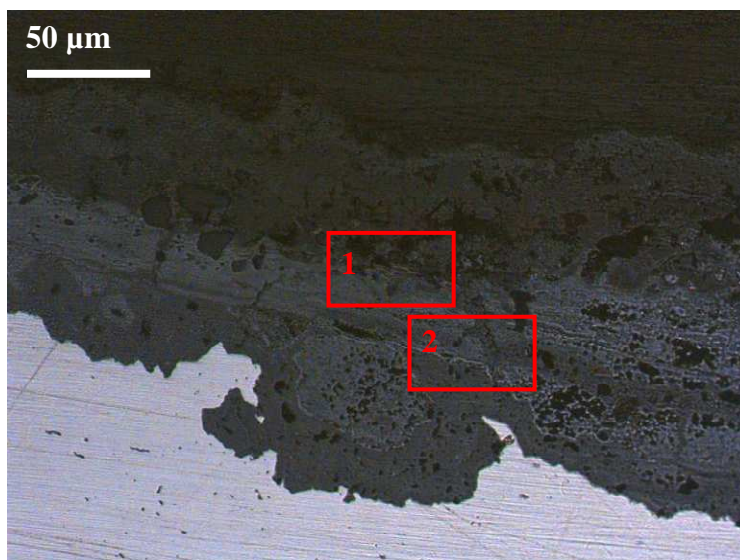
Des profils micro-XRF de la concentration en cuivre et en fer, du MT au métal, sont effectués sur les coupes transversales des échantillons (Figure IV-11). Le profil du fer permet de se repérer dans la couche de corrosion. La Figure IV-11-A montre que la teneur maximale en cuivre est localisée en zone externe de la CPD, comme l'indique le repérage en microscopie optique. La concentration en cuivre décroît progressivement au fur et à mesure que l'on se rapproche du métal. Il apparaît que du cuivre peut être détecté jusqu'à au moins 5 micromètres de l'interface métallique, étant donnée la taille de la zone analysée (Figure IV-11-B). Dans ce type de faciès de corrosion, il semble que le cuivre soit présent en quantité plus importante au sein de la couche que dans le faciès de type 1, puisque dans certains cas, il est visible en microscopie optique (Figure IV-10).



**Figure IV-11 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-18 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies  $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du MT au métal, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau  $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ , DiffAbs Soleil)**

Dans les zones dans lesquelles le cuivre est présent en trop faible quantité pour être observé en microscopie optique, sa valence est déterminée par microspectroscopie d'absorption des rayons X. Dans une première étape, une cartographie en microfluorescence X est réalisée afin de mettre en évidence des zones d'intérêt (Figure IV-12). Sur les deux zones 1 et 2 représentées par un rectangle rouge, une mesure de XANES est effectuée au seuil K du cuivre.





**Figure IV-12 : Microphotographie optique présentant les zones d'analyse XANES, coupe transversale GL08-18**

La Figure IV-13 présente les spectres XANES effectués sur les deux points présentés sur la microphotographie de l'échantillon GL08-18, ainsi que la comparaison des positions du seuil K du cuivre entre les spectres de ces deux points et des phases de références. Ces positions ont pu être déterminées par la mesure du maximum de la dérivée du spectre. Les spectres d'absorption des zones de l'échantillon ont une allure proche de celles du cuivre métallique. En outre, la position du seuil montre que le cuivre dans l'échantillon archéologique est sous forme métallique et ce, au moins jusqu'à 20 micromètres du métal.

Il apparaît donc que le cuivre est à même de se réduire dans toute l'épaisseur de la CPD. Le fait que les quantités soient plus importantes en zone externe pourrait être expliqué par la localisation de la source de cuivre dans la solution uniquement en zone externe après que les sels initialement présents dans les pores aient été réduits.

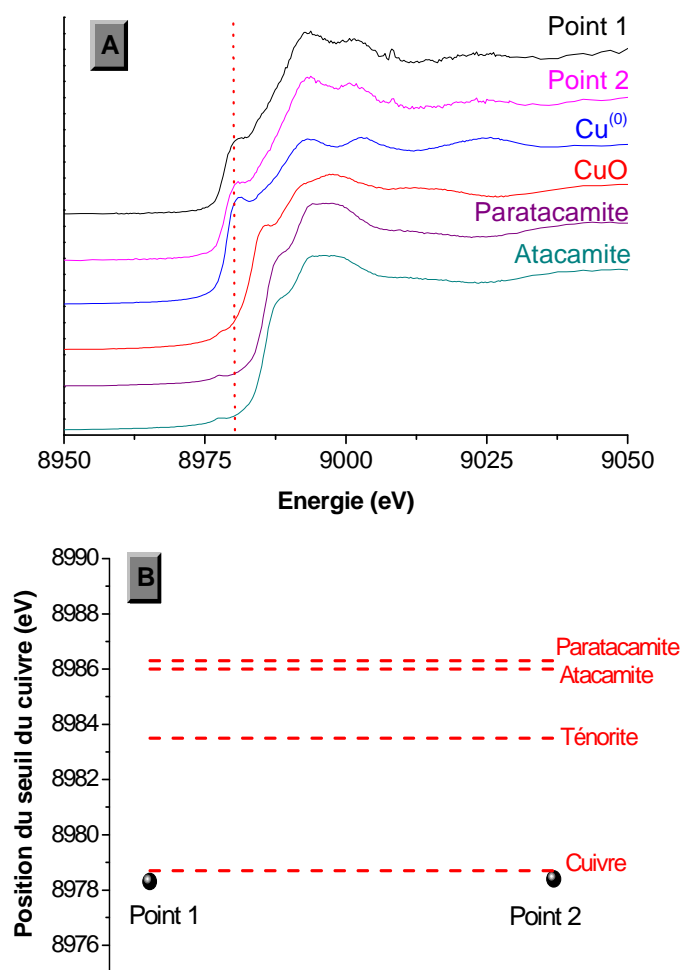
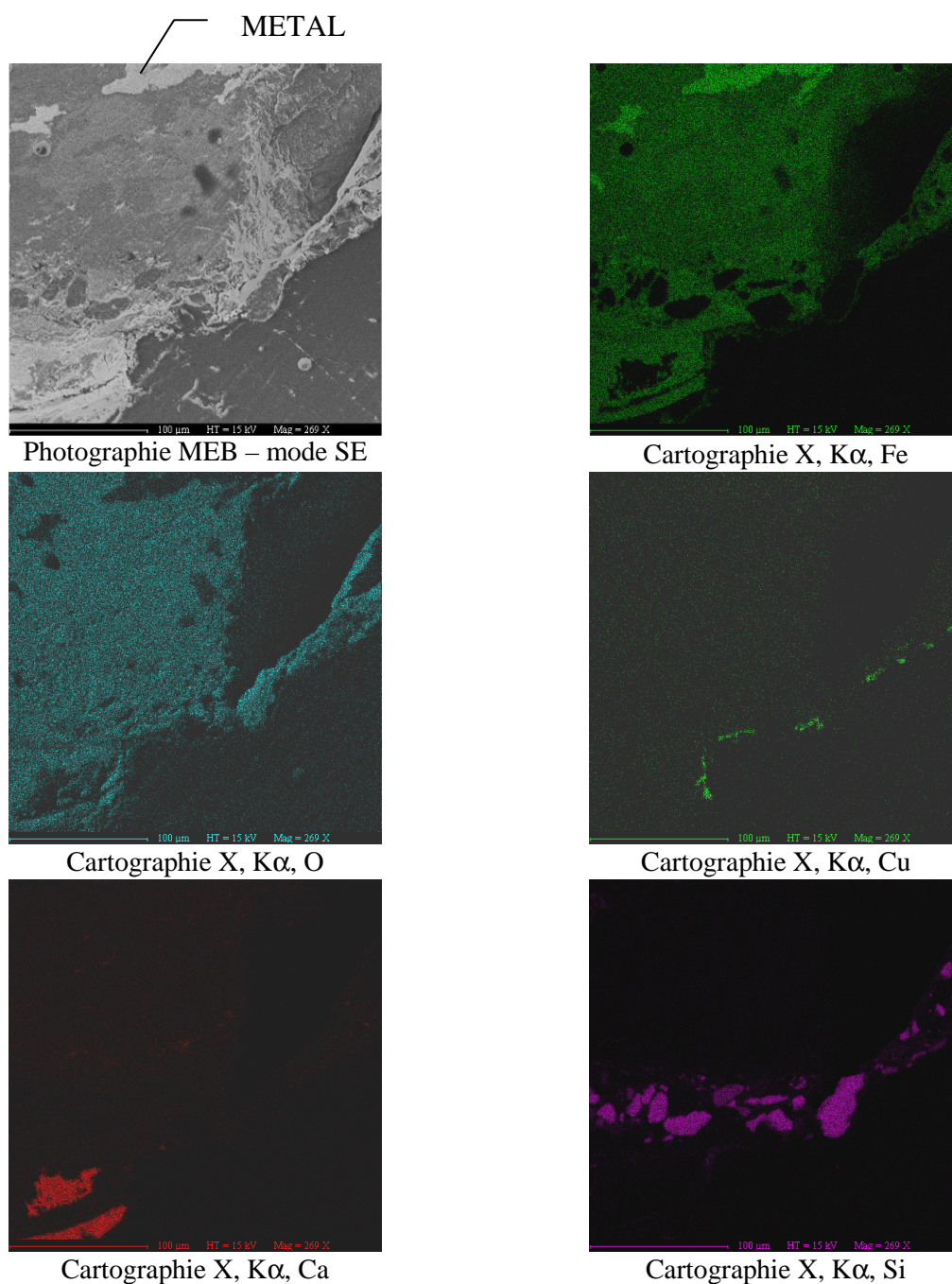


Figure IV-13 : A= Spectres XANES des points 1 et 2 et de poudres de référence, B= Comparaison de la position du seuil du cuivre, Références / Points 1 et 2 sur coupe transversale GL08-18 (taille de faisceau 30 x 50  $\mu\text{m}^2$ , SUL-X ANKA)

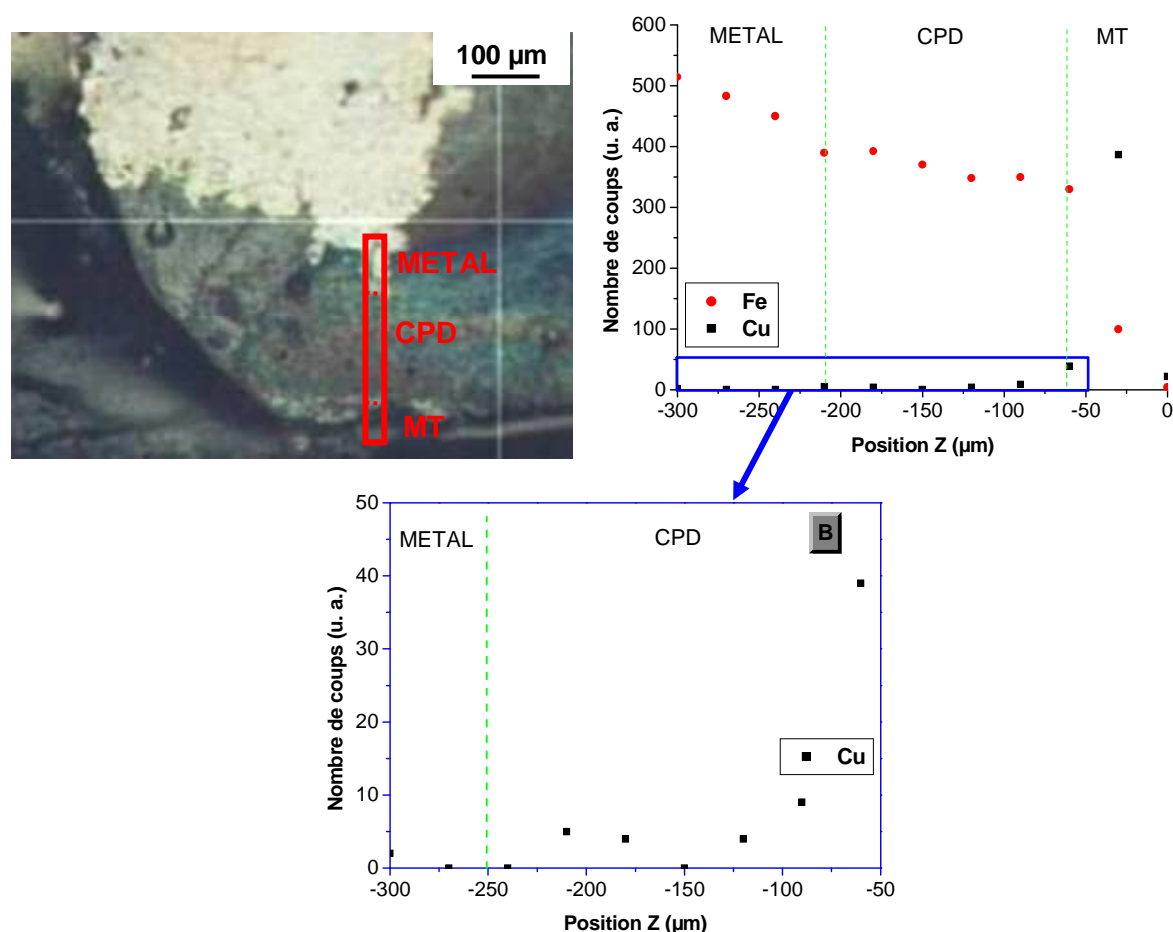
- Localisation du cuivre sur un échantillon ayant évolué en conditions « naturelles »

Après 24 semaines de remise en corrosion en milieu cuivrique, aucune zone de cuivre dans la CPD de l'échantillon de type 2 ne peut être détectée en MO. En revanche, les zones de cuivre sont identifiables par MEB-EDS et micro-XRF. La Figure IV-14 montre une microphotographie effectuée en microscopie électronique à balayage sur une coupe transversale de l'échantillon GL08-12 ainsi que les cartographies X extraites de la raie  $\text{K}\alpha$  du fer, de l'oxygène, du calcium, du cuivre et du silicium associées à cette zone. Elles permettent de mettre en évidence la localisation de zones contenant du cuivre entre la couche de produits de corrosion et le milieu transformé. Le cuivre y est présent sous forme de nodules dont la taille semble varier entre 5 et 20 micromètres.



**Figure IV-14 : Microphotographie MEB en mode électrons secondaires et cartographies X associées, coupe transversale GL08-12**

La même zone que celle analysée en EDS est étudiée en microfluorescence X afin de déterminer si le cuivre est présent à l'intérieur de la CPD. La Figure IV-15 présente une microphotographie de la zone ainsi que le profil du cuivre et du fer associés. Le cuivre n'a pu être détecté à plus de 30 micromètres de l'interface MT/CPD.



**Figure IV-15 : Microphotographie optique, coupe transversale G08-12 et profil des concentrations en fer et en cuivre réalisé à partir de l'intensité des raies  $K\alpha$ , micro-XRF, A= zone du MT au métal, B= zone proche de l'interface métallique (taille de faisceau  $50 \times 30 \mu\text{m}^2$ , LAPA)**

L'identification des zones de réduction effectuée en EDS ou en microfluorescence X ne permet pas de déterminer la valence du cuivre. Pour ce faire, de la microdiffraction des rayons X en transmission est effectuée sur la même zone que celle analysée en EDS et en micro-XRF (Figure IV-16). Les pics du diffractogramme sont comparés à ceux des références fournies par la base de données JCPDS et révèlent la présence de goethite, de calcite et de cuivre métallique. Le  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  initialement introduit dans la solution ici encore a été réduit en  $\text{Cu}^{(0)}$ . Rappelons que pour cet échantillon (GL08-12), les pores ne sont pas préalablement saturés en sels cuivriques. On peut donc penser que, la source de cuivre étant située à l'extérieur de la CPD, celui-ci est réduit et consommé avant qu'il n'ait pu pénétrer dans la couche. Cette expérience confirme ce qui a été observé dans la précédente (cf. § IV.1.2) : sur les échantillons de type 2, le cuivre peut également être réduit en zone externe de la couche de CPD, majoritairement constituée de sidérite. Nous pouvons donc penser que cette phase est partiellement conductrice.

Par ailleurs, les autres phases identifiées sont de la goethite et de la calcite. Le cuivre se situe dans une zone adjacente au milieu transformé et qui contient donc des minéraux du sol mais aussi du fer sous forme d'oxy-hydroxyde.

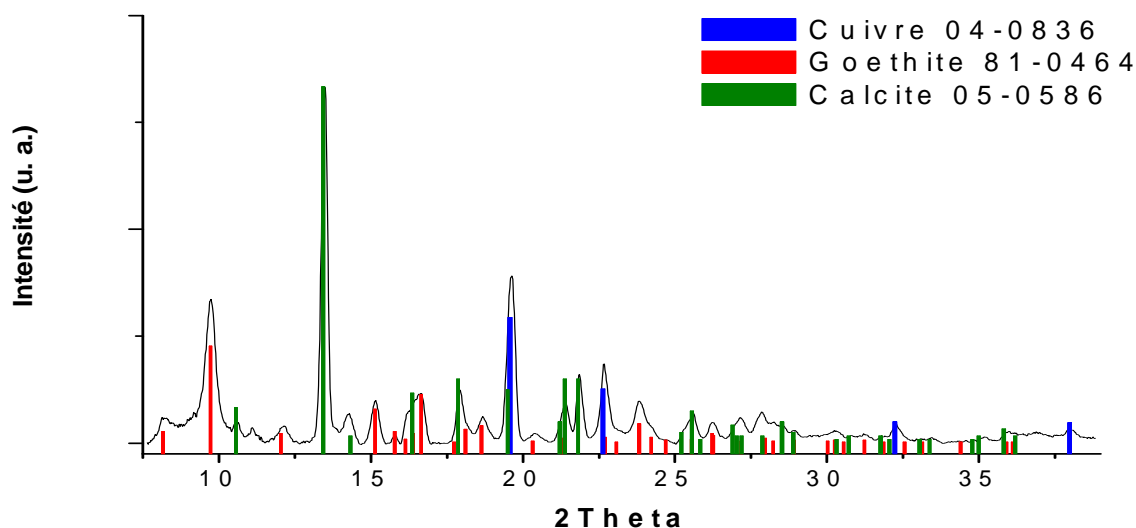
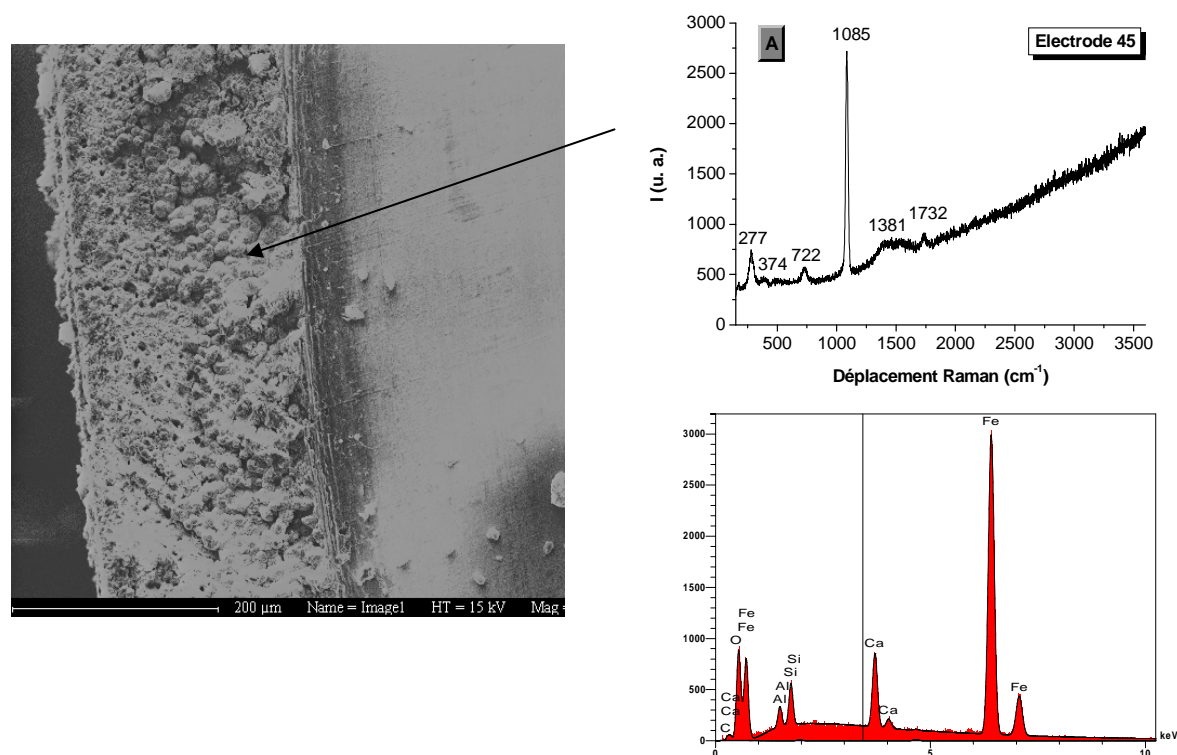


Figure IV-16 : Microdiffractogramme, zone de cuivre, goethite et calcite, coupe transversale GL08-12

#### c) Couche de produits de corrosion constituée de sidérite

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que, même pour des échantillons de type 2, majoritairement constitués de sidérite, il est possible que le cuivre se réduise en zone externe de la couche. Il apparaît donc primordial de tester les propriétés de conduction de cette dernière de façon isolée.

Pour ce faire, la couche de produits de corrosion d'une électrode de fer ayant évolué pendant 400 heures à 90°C en milieu anoxique argileux type FoCa7 [84] est caractérisée de façon élémentaire en MEB-EDS et de façon structurale en microspectroscopie Raman, comme le montre la Figure IV-17. Le spectre Raman présente un déplacement caractéristique de la bande de vibrations de la liaison carbonate à  $1085\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à une sidérite calciée, telle celle identifiée dans les couches de produits de corrosion des échantillons archéologiques. L'analyse EDS montre qu'elle contient entre 4 et 5% en masse de calcium, 1 et 5% de silicium et jusqu'à 2% d'aluminium.



**Figure IV-17 : Microphotographie MEB, spectre Raman et EDS associés à la CPD, coupe transversale électrode de fer corrodée en milieu anoxique**

La Figure IV-18 montre les résultats d'analyse en EDS d'une zone contenant du cuivre identifiée sur une coupe transversale de l'électrode. La microphotographie prise en mode d'électrons rétrodiffusés ainsi que les cartographies X associées du fer, de l'oxygène et du cuivre, révèlent que le cuivre est localisé sous forme de liseré en zone externe de la couche de produits de corrosion. Sa réduction en zone externe d'une couche de sidérite permet de supposer que celle-ci présente des propriétés de conduction électronique.



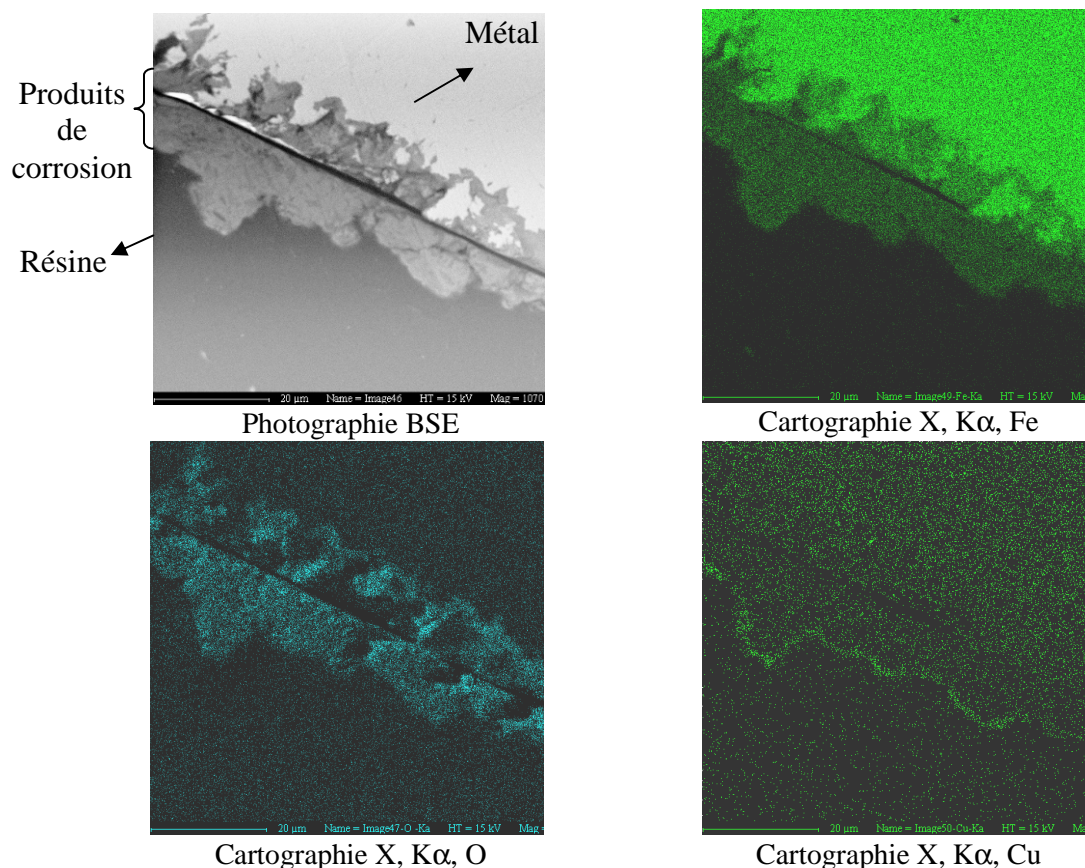


Figure IV-18 : Microphotographie MEB en mode électrons retrodiffusés, cartographies X associées, coupe transversale électrode de fer corrodée en milieu anoxique

#### IV.2.4. Bilan

Le Tableau IV-3 reprend une synthèse des zones de réduction du cuivre identifiées sur l'ensemble des échantillons analysés.

Les zones de consommation d'électrons ont pu être localisées dans la CPD par un marquage de la réaction par le couple cuivre<sup>(II)</sup>/cuivre<sup>(0)</sup> sur les objets présentant les faciès 1 et 2. Ceux dont le système de corrosion est du type 1 montrent les zones de cuivre métallique à l'interface entre la CPD et le MT, ce qui est en accord avec les mesures de résistances macroscopiques, qui révélaient une couche conductrice. La magnétite est connectée au métal et produit des courts circuits entre le substrat et la zone externe ; en conséquence, l'ensemble des sels métalliques se réduit préférentiellement à cet endroit. De plus, la présence d'eau cuivrique dans les pores de la CPD en début d'expérience induit également la présence de cuivre de façon diffuse dans la CPD (cf. § V.3.1).

Sur les objets présentant le faciès de corrosion de type 2, deux types d'expérimentation ont été menés. Dans le cas d'une imposition de potentiel avec des pores saturés en eau cuivrique, le cuivre réduit a été identifié dans l'ensemble de la CPD et ce, au moins jusqu'à 20 micromètres de l'interface

métal/CPD. On observe cependant des quantités nettement plus importantes de cuivre en zone externe de la CPD. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la source de cuivre est à l'extérieur de la couche et que les ions sont majoritairement réduits en zone externe avant de pouvoir y pénétrer. Cependant, les propriétés conductrices de la couche permettent la réduction du cuivre jusqu'à au moins 20 micromètres de l'interface métal/CPD. En outre, le fait que le cuivre ait été détecté à 5 micromètres de l'interface métallique montre que le réseau poral permet le transport d'espèces au moins jusqu'à cette distance du métal. Les résultats obtenus sur l'échantillon non polarisé n'ont pas permis de détecter de cuivre dans la CPD. Rappelons que les pores n'avaient pas été saturés préalablement à l'expérience. En revanche, le cuivre métallique a pu être identifié en zone externe de la CPD. Ces résultats sont donc relativement cohérents avec les précédents et peuvent être expliqués par le fait que la CPD est suffisamment conductrice pour permettre la réduction des sels de cuivre mais que ceux-ci, provenant d'une source extérieure à la CPD, sont totalement consommés en zone externe.

Ces expérimentations ont montré l'importance de mieux déterminer les propriétés conductrices de la sidérite, phase majoritaire dans les faciès de type 2. Ainsi, l'imposition de potentiel effectuée sur une couche de produits de corrosion uniquement composée de sidérite montre que le cuivre est réduit en surface externe de la couche sous forme de liseré continu. Ce test permettrait de montrer que ce type de sidérite est susceptible de transporter des électrons.

**Tableau IV-3 : Synthèse des zones de localisation du cuivre réduit dans la CPD**

| N° échantillon | Zones de réduction du cuivre |             |         | Comportement macroscopique | Type de faciès |
|----------------|------------------------------|-------------|---------|----------------------------|----------------|
|                | Proche du métal              | Dans la CPD | Externe |                            |                |
| Electrode 45   | -                            | -           | X       | -                          | Sidérite       |
| GL08-12        | -                            | -           | X       | -                          | Type 2         |
| GL08-16        | -                            | X           | X       | $R < 10 \Omega$            | Type 1         |
| GL08-18        | X                            | X           | X       | $R = 7 \text{ k}\Omega$    | Type 2         |
| GL08-15        | -                            | X           | X       | $R = 1,7 \text{ k}\Omega$  | Type 2         |
| GL07-30-A      | -                            | X           | X       | $R = 1,2 \text{ k}\Omega$  | Type 2         |

### IV.3. Localisation des produits de corrosion précipités dans la CPD

Afin d'obtenir des informations à la fois sur l'accès de l'eau au substrat métallique et sur la localisation des produits de corrosion dans la CPD, nous avons procédé à des expériences utilisant un marquage par une eau deutérée.



Deux clous de faciès de type 2 ainsi qu'un échantillon « témoin » de fer archéologique dont les produits de corrosion ont été retirés par polissage, sont remis en corrosion en autoclave. La solution est composée d'une eau anoxique deutérée de composition comparable à celle du site de Glinet (cf. § II.6.1). Chaque type d'échantillon est analysé après 7 et 24 semaines de traitement (Tableau IV-4).

Afin d'identifier le faciès, une partie de chaque échantillon non immergée en milieu deutéré est analysée sur une section transversale en microspectrométrie Raman. Comme le montre la Figure IV-19, la CPD est essentiellement constituée de sidérite avec des zones de chukanovite. En outre, sur l'échantillon GL07-29, de fins liserés de magnétite non connectés au métal sont localement observés.



Figure IV-19 : Microphotographie optique, coupe transversale GL07-29

Après chaque période de traitement, une caractérisation est effectuée en surface des échantillons témoins, notés Réf 1 et Réf 2, ainsi que sur différentes sections transversales pour les échantillons archéologiques. L'analyse des produits de corrosion par microspectroscopie Raman permet d'identifier que les CPD ne présentent pas de transformations majeures. Le deutérium dans le métal, indice du processus de corrosion, est analysé par spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) et sa localisation dans la couche de produits de corrosion est déterminée par microsonde nucléaire associée à une analyse par microspectrométrie Raman.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des durées d'immersion en milieu deutéré sur les échantillons ferreux

| N° échantillon  | GL07-32 | GL07-29 | Réf      |
|-----------------|---------|---------|----------|
| Avant immersion | A       | A       | -        |
| 7 semaines      | B-1     | B-1     | Réf 1    |
| 24 semaines     | B-2     | B-2     | Réf 2    |
| Type de faciès  | Type 2  | Type 2  | Sidérite |

A chaque stade, la caractérisation de la surface des échantillons témoins montre la formation d'une couche de sidérite. Cette dernière est en accord avec les prévisions thermodynamiques (cf. § II.6.1) et permet de valider le fait que les conditions de remise en corrosion sont proches de celles du site d'enfouissement et n'ont pas modifié la couche initialement présente sur les objets archéologiques corrodés.

#### IV.3.1. Analyse du deutérium dans le métal

Le Tableau IV-5 présente les rapports deutérium/hydrogène mesurés par SIMS dans le métal sur deux parties d'un même clou : l'échantillon GL07-32-A, non exposé à un milieu deutéré et sur l'échantillon GL07-32-B-2, exposé pendant 24 semaines. La zone d'analyse est choisie dans les deux cas, au centre de la section transversale du clou à environ 5 millimètres de l'interface avec la couche de produits denses et dans une zone ne contenant pas d'inclusion visible au microscope optique.

**Tableau IV-5 : Rapport D/H mesuré en SIMS dans le métal de deux échantillons respectivement non remis en corrosion et remis en corrosion pendant 24 semaines en milieu D<sub>2</sub>O**

|                               | <i>Echantillon GL07-32-A non exposé<br/>à un milieu D<sub>2</sub>O</i> | <i>Echantillon GL07-32-B-2 exposé pendant<br/>24 semaines en milieu D<sub>2</sub>O</i> |
|-------------------------------|--|--|
| <b>Rapport D/H</b><br>(u. a.) | $3,23.10^{-4} \pm 0,46.10^{-4}$  | $5,29.10^{-3} \pm 0,24.10^{-3}$  |

La méthode d'analyse ne permet pas d'obtenir de quantification absolue des éléments. Néanmoins, l'augmentation du rapport D/H entre l'échantillon non traité et celui traité en milieu deutéré est significative. Cette augmentation est liée à la présence de deutérium au sein du métal de l'échantillon traité en milieu deutéré.

D'après la bibliographie, la présence de deutérium dans le métal est associée à un phénomène de pénétration de l'hydrogène dans le métal, puis de diffusion et de piégeage [143]. Seul le deutérium présent sous une forme réduite D• ou D<sub>2</sub> est à même de migrer dans le métal. C'est donc celui-ci qui est à l'origine de l'augmentation du rapport D/H. Or, ce deutérium réduit ne peut provenir que de la réduction de l'eau. En conséquence, nous pouvons considérer qu'après 24 semaines de remise en corrosion, ces observations sont la preuve de la réaction cathodique de réduction de l'eau et donc du processus de corrosion du métal. Nous pouvons également nous interroger sur la possibilité de fragilisation du métal par l'hydrogène.

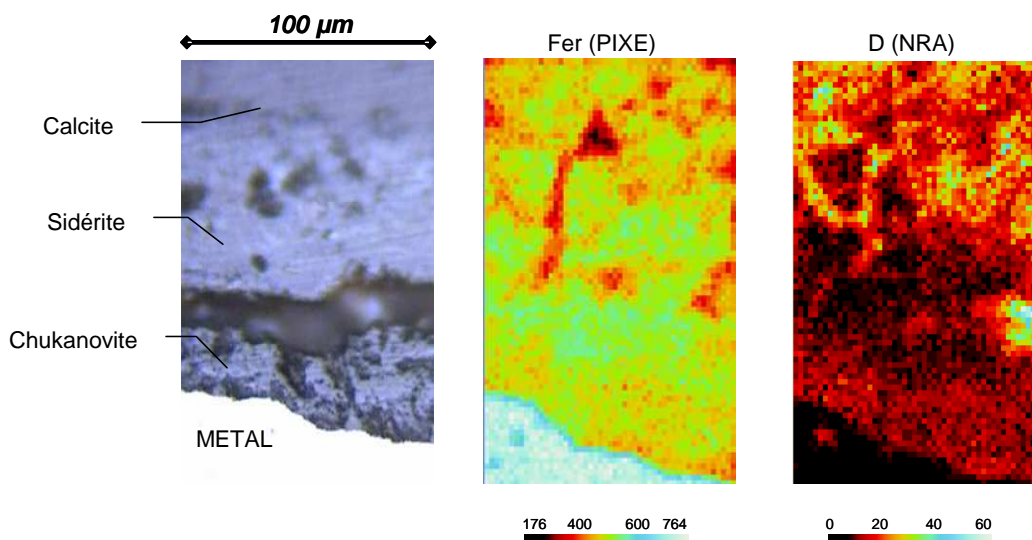
### **IV.3.2. Analyse du deutérium dans la CPD**

#### **a) 7 semaines de remise en corrosion**

Après 7 semaines de remise en corrosion en milieu anoxique deutéré, les échantillons GL07-29-B-1 et GL07-32-B-1 sont analysés. Dans un premier temps, il est vérifié que leur faciès de corrosion correspond au type 2 (cf. § IV.3). Par ailleurs, des zones contenant les trois phases – sidérite, chukanovite et magnétite – sont sélectionnées pour l'analyse en microsonde nucléaire.

La Figure IV-20 présente les cartographies extraites des spectres PIXE et NRA obtenus après 7 semaines de remise en corrosion de l'échantillon GL07-29-B-1. La cartographie extraite du spectre PIXE, permet de visualiser la répartition de l'élément fer : les zones bleues correspondent au métal et les zones jaunes à oranges sont les zones corrodées. La seconde cartographie représente la répartition du deutérium : les zones noires correspondent aux zones pour lesquelles le deutérium n'a pu être détecté par analyse nucléaire (notamment la zone métallique) et les zones rouges à jaunes sont les zones deutérées.

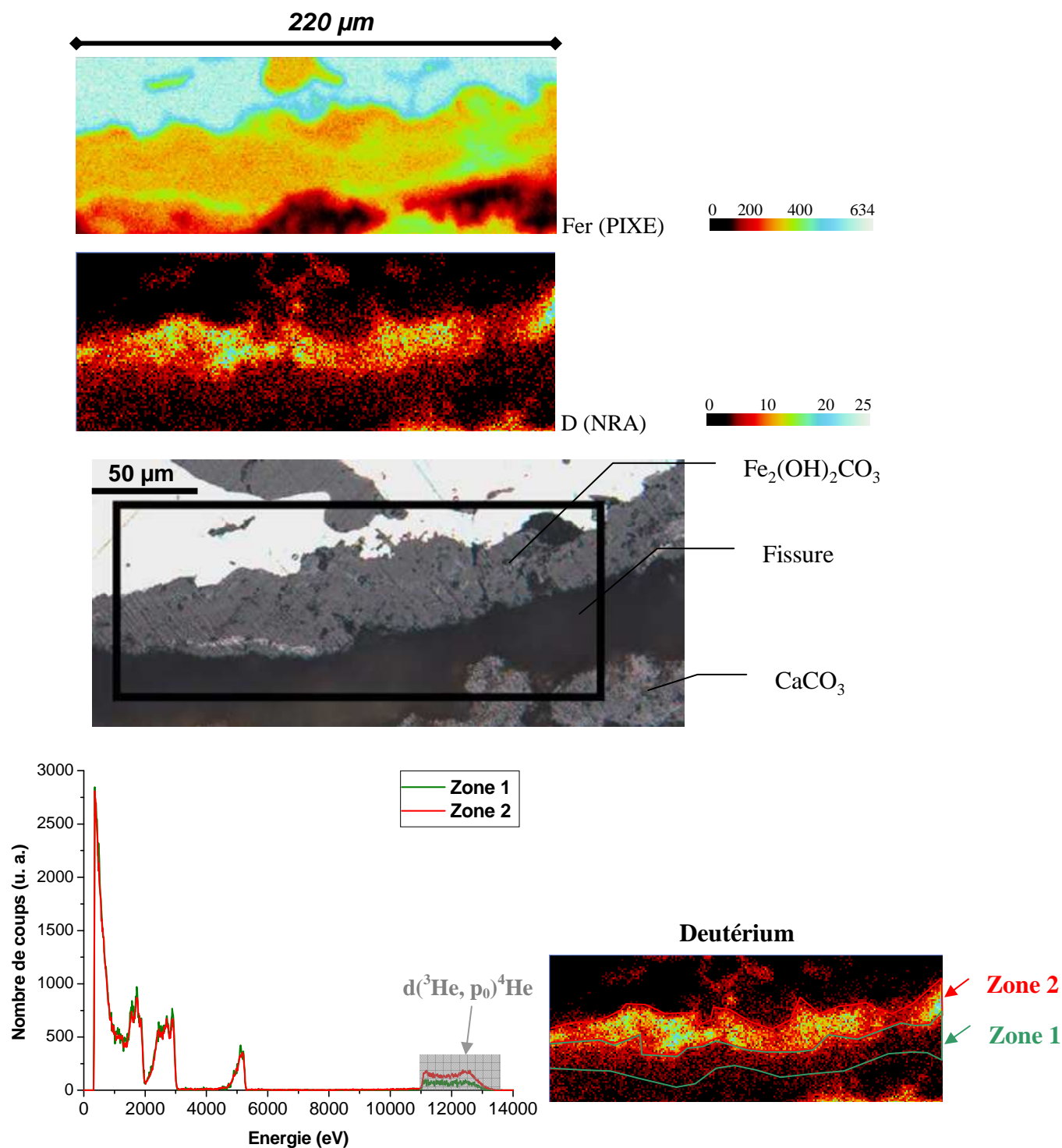
Dans la partie externe de la couche, l'augmentation du signal du deutérium en NRA est corrélée à la diminution du signal du fer en PIXE. Cette diminution est en fait liée à la présence de porosité dans la couche de produits de corrosion. Il semble donc que la concentration en deutérium soit plus importante à ces endroits et que la cartographie de cet élément reproduise le réseau poral de la CPD. En revanche, la répartition du deutérium semble être plus homogène en zone interne au niveau de la chukanovite et ne permet pas de révéler une distribution porale particulière. Pour cette durée de remise en corrosion, la présence de deutérium est associée à une hydratation globale de la CPD.



**Figure IV-20 : Microphotographie optique, cartographies extraites du spectre PIXE et NRA, coupe transversale GL07-29 après 7 semaines en milieu D2O, échelles de couleur (u. a.)**

**b) 24 semaines de remise en corrosion**

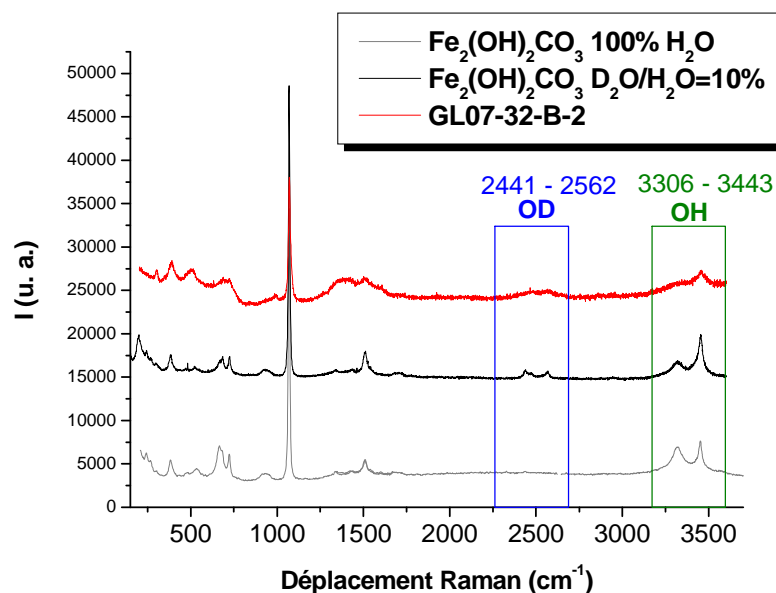
La Figure IV-21 présente la zone de l'échantillon GL07-32-B-2 sélectionnée pour l'analyse en microsonde nucléaire, les cartographies PIXE et NRA obtenues ainsi que les spectres NRA normalisés de deux zones de la CPD. La composition de la zone est relativement homogène et la seule phase identifiée en microspectrométrie Raman est de la chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . De plus, cette zone ne contient ni fissure ni porosité visible à cette échelle en microscopie optique ou révélée par une baisse de la teneur en fer sur la cartographie PIXE. L'homogénéité structurale de la zone permet donc de relier les variations du signal du deutérium observées sur la cartographie NRA (Figure IV-21) à une variation quantitative de cet élément dans la CPD. Nous pouvons alors identifier qu'un enrichissement significatif en deutérium est localisé uniquement en zone interne (zone 2 sur les spectres NRA) de la CPD sur une épaisseur comprise entre 8 et 28 micromètres de l'interface métallique ( $\pm 5$  micromètres en prenant en compte la taille du faisceau). La première information à déduire de cette observation est que, comme pour le premier échantillon, l'eau semble avoir pénétré au moins jusqu'à quelques micromètres de l'interface métal/CPD, comme l'indique la présence de deutérium. D'autres informations peuvent cependant être obtenues sur la nature de cet enrichissement local.



**Figure IV-21 :** Microphotographie optique, cartographies extraites du spectre PIXE et NRA, coupe transversale GL07-32-B-2 après 24 semaines en milieu  $D_2O$ , échelle de couleur (u. a.), spectres normalisés sur les zones 1 et 2

Les analyses en microspectrométrie Raman permettent de préciser la nature du deutérium détecté par NRA. La Figure IV-22 montre un spectre Raman caractéristique de la zone analysée. Les bandes de vibration de la liaison OH sont présentes entre 3400 et 3500  $cm^{-1}$ . En plus de ces bandes, la présence de bandes de vibration à 2400–2550  $cm^{-1}$  caractéristiques de la liaison OD, peut être

clairement identifiée sur le spectre. En outre, une comparaison avec des spectres obtenus sur de la chukanovite formée par corrosion de disques de fer en milieu contenant du deutérium montre un bon accord entre le spectre expérimental et les phases synthétiques formées dans un mélange  $H_2O/D_2O$  à 10%<sub>mas</sub> de  $D_2O$ . Ces résultats indiquent donc que le deutérium se trouve sous forme de groupement hydroxylé deutéré OD dans la chukanovite.



**Figure IV-22 : Spectres Raman de la chukanovite, CPD de l'échantillon GL07-32-B et phases synthétiques, 100%  $H_2O$  et  $D_2O/H_2O=10\%$**

A l'issue de 24 semaines d'immersion, nous pouvons donc identifier d'une part, un enrichissement spécifique en deutérium en zone interne de la CPD et d'autre part, que ce deutérium est inséré dans la structure des produits de corrosion sous forme de groupement OD. Ce type de précipité pourrait être uniquement dû à des phénomènes de dissolution/reprécipitation, voire d'échange isotopique entre les OD de l'eau présente dans les pores de la CPD et ceux des carbonates de fer préexistants. Cependant, la présence de deutérium sous forme réduite dans le métal, détectée après 24 semaines d'immersion (cf. § IV.3.2 a)) tendrait à prouver qu'au moins une partie du deutérium sous forme de groupements hydroxyde dans la structure des produits de corrosion provient bien de phénomènes de corrosion liés à la réduction de l'électrolyte et non uniquement de phénomènes d'échanges entre l'électrolyte et la CPD. De plus, une dissolution/reprécipitation ou un échange isotopique ne permet pas d'expliquer l'augmentation locale de concentration à l'interface métal/CPD. Cette augmentation ne peut qu'être expliquée par une précipitation de phases contenant du fer, la source de ce dernier étant située à cette interface. Elle tracerait alors la réaction anodique d'oxydation du fer.

#### IV.4. Bilan

L'objectif de ce chapitre était de réaliser une étude des propriétés des couches de corrosion et plus particulièrement de préciser la localisation de la réaction cathodique ainsi que les variations locales de la conductivité de la couche. Dans ce but, les zones de consommation d'électrons lors de la réaction cathodique, le comportement de la couche lors de cette même réaction et les zones de précipitation sont déterminés.

La chronoampérométrie cathodique réalisée sur les objets archéologiques permet de mettre en évidence qu'entre les phénomènes concurrentiels que sont le transport d'électrons dans la couche, la diffusion de la matière dans les pores et la cinétique de la réaction cathodique, l'étape limitante de cette dernière est le transport d'électrons vers la surface réactionnelle. La réaction cathodique mise en jeu lors de cette mesure reste à être déterminée (ce point sera discuté dans le chapitre suivant).

Les mesures de résistivité macroscopique des couches de produits de corrosion associées au marquage des zones de consommation d'électrons montrent que les couches formées en milieu anoxique carbonaté sont de type peu ou moyennement résistif et dans les deux cas, les électrons formés lors du processus anodique peuvent traverser la couche pour être consommés en zone externe. Dans le cas des échantillons présentant le faciès de corrosion de type 2 et un comportement résistif intermédiaire, du cuivre réduit a été identifié jusqu'à 20 micromètres de l'interface métallique.

La remise en corrosion du système en milieu deutéré confirme le fait que la porosité de la couche permet à l'eau de pénétrer, jusqu'à quelques micromètres de l'interface métal/CPD. Ce résultat peut laisser penser que l'accès à l'eau vers la surface réactionnelle n'est pas l'étape limitante du processus cathodique. En outre, les sites de précipitation des phases dans la CPD se trouvent en zone interne, vers l'interface entre le métal et la couche de produits de corrosion. Ces principaux résultats sont représentés sous la forme d'un diagramme synthétique dans la Figure IV-23.

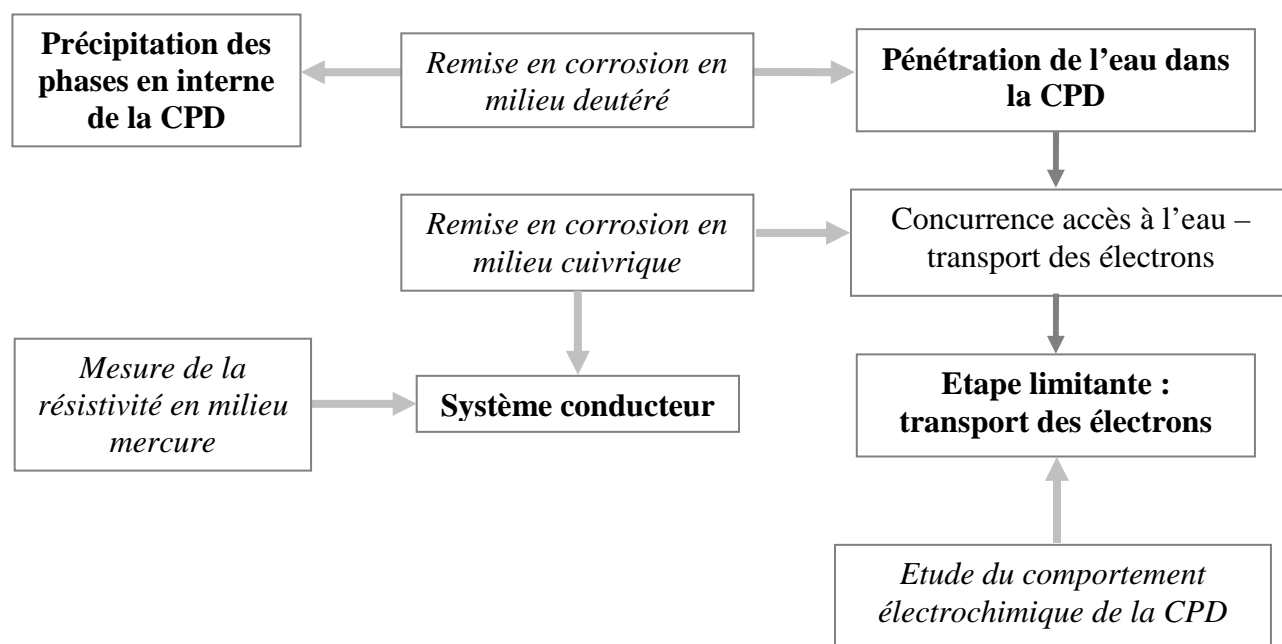


Figure IV-23 : Principaux résultats obtenus concernant les propriétés de la couche et l'étude de la réaction cathodique





# **Chapitre 5**

## **Discussion**



## **V. Discussion**

Dans la partie précédente, les résultats de la caractérisation du système de corrosion et de l'étude des zones de réaction dans la CPD ont été présentés. Dans ce dernier chapitre, la discussion de ces données s'orientera selon trois axes. Le premier traitera de l'évaluation de la vitesse de corrosion. Cette dernière sera calculée à partir des expérimentations menées dans l'étude, puis comparées aux données de la littérature. Le deuxième axe abordera la formation des phases dans le système de corrosion. Cette discussion sera principalement fondée sur une comparaison entre les phases identifiées dans les faciès et les données environnementales, par l'utilisation de modélisations thermodynamiques. Enfin, le troisième axe qui s'articulera autour de quatre points, sera consacré à l'exploitation des données expérimentales afin de proposer des mécanismes de corrosion. Tout d'abord, les propriétés de transport des électrons des couches macro- et microscopiques seront discutées selon l'agencement et la résistivité des phases constitutives du système de corrosion. Le deuxième point concernera la détermination de l'étape limitante de la réaction cathodique. Le troisième portera sur la localisation des zones de précipitation des phases, avant de conclure en proposant un scénario réactionnel mis en jeu lors des processus de corrosion, en accord avec les données expérimentales obtenues.

### **V.1. Evaluation de la vitesse de corrosion**

#### **V.1.1. Evaluation fondée sur la mesure d'épaisseur de CPD**

Sur les échantillons présentant le type de faciès 1, il a été possible de mesurer l'épaisseur de la CPD, délimitée par la couche externe de magnétite. Celle-ci présente une épaisseur moyenne de  $120 \pm 50$  micromètres. Si nous supposons que ce liseré externe de magnétite correspond à la surface originelle de l'objet avant corrosion, ce que laisse penser la morphologie générale de cette couche (cf. § V.2.3 a)), il est alors possible d'évaluer la vitesse moyenne de corrosion en considérant que l'épaisseur de la couche correspond à celle du métal consommé. Ainsi, pour une durée d'enfouissement de 400 ans, la vitesse moyenne de corrosion serait comprise entre 0,15 et 0,30  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Sur les échantillons présentant les faciès 2 et 3, la surface originelle du clou n'a pu être déterminée. Dans ce cas, un autre moyen d'évaluer la vitesse de corrosion est d'utiliser la quantité totale de fer mesurée dans les produits de corrosion et de la ramener, en considérant les facteurs de Pilling-Bedworth des phases formées (calculés d'après la relation (V-1)), à une quantité de métal consommé.

$$PBR = \frac{\frac{1}{\alpha} V(M_{\alpha}O_{\beta})}{V(M)} \quad (V-1)$$

Avec PBR = facteur de Pilling-Bedworth

V = volume molaire d'oxyde ( $M_{\alpha}O_{\beta}$ ) ou de métal (M)

$\alpha$  = coefficient stœchiométrique du métal dans la formule de l'oxyde

Les rapports calculés pour les phases présentes dans le système de corrosion sont donnés dans le Tableau V-1.

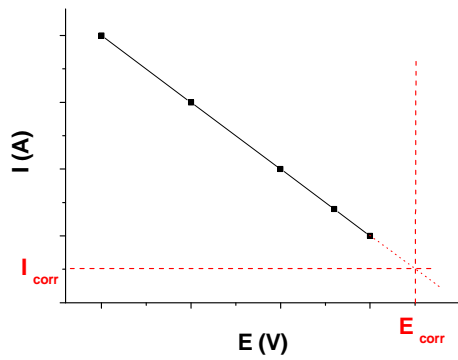
**Tableau V-1 : Rapports de Pilling-Bedworth calculés pour les phases formées en conditions anoxiques carbonatées**

|             |     |
|-------------|-----|
| Magnétite   | 2,1 |
| Sidérite    | 4,2 |
| Chukanovite | 4,0 |

Etant données les hétérogénéités de concentrations en fer dans le MT et la faible différence entre la concentration en fer dans la CPD et dans le sol, il n'a pas été possible de définir de profil de décroissance et donc de déterminer l'épaisseur du MT. C'est pourquoi, nous avons évalué la vitesse de corrosion uniquement à partir de l'épaisseur des CPD. Cette valeur correspond donc à une vitesse minorante. Sur l'ensemble de ces échantillons, les épaisseurs de CPD sont comprises entre 10 et 350 micromètres. Si nous considérons que cette couche est essentiellement constituée de carbonates de fer et s'est formée en 400 ans, la méthodologie mise en place par Neff [75] permet d'évaluer en suivant ce principe, une valeur de vitesse moyenne de corrosion comprise entre 0,07 et 0,26  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Cette fourchette se situe légèrement en dessous de celle des vitesses évaluées à partir des mesures d'épaisseur sur les objets du type 1. Nous pouvons donc dans un premier temps en déduire que les vitesses de corrosion sont sensiblement les mêmes quel que soit le type de faciès. De plus, le fait que les vitesses soient légèrement inférieures pour les objets présentant les faciès 2 et 3 peut s'expliquer par le fait qu'une partie du fer corrodé a été évacué en dehors de la CPD pour former le MT.

### V.1.2. . Evaluation à partir de la courbe courant–potentiel

Nous pouvons également évaluer une valeur majorante de la vitesse de corrosion à partir des mesures chronoampérométriques présentées dans le chapitre 4 (cf. § IV.1.2), en considérant que la relation entre le courant et le potentiel est linéaire jusqu'au potentiel libre (Figure V-1), En effet, d'après la loi de Faraday, la relation entre la vitesse instantanée de corrosion et le courant est définie par la formule (V-2) :



$$v_{cor} = \frac{M}{\rho n F} \times j_0 \quad (V-2)$$

avec  $j_0$  : densité de courant au potentiel libre en  $A.m^{-2}$

$M$  : masse atomique du métal,  $M = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$

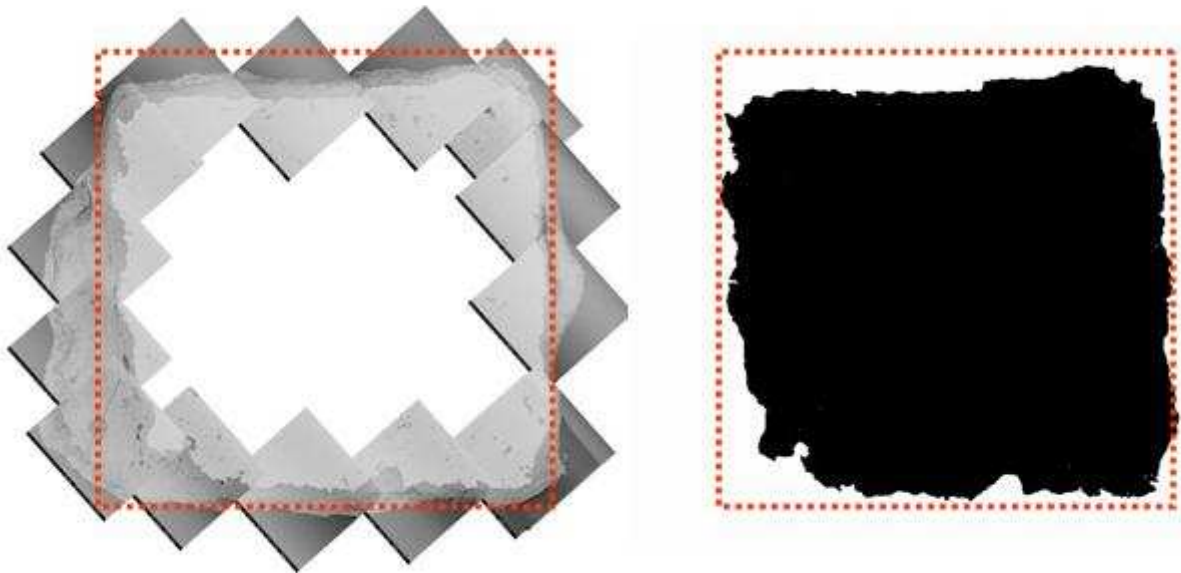
$\rho$  : masse volumique du métal,  $\rho = 7,87 \text{ g.cm}^{-3}$

$n$  : nombre d'électrons perdus par chaque atome de métal,  $n = 2$

$F$  : nombre de Faraday,  $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

**Figure V-1 : Schéma de l'extrapolation de la valeur de courant de corrosion et relation de Faraday**

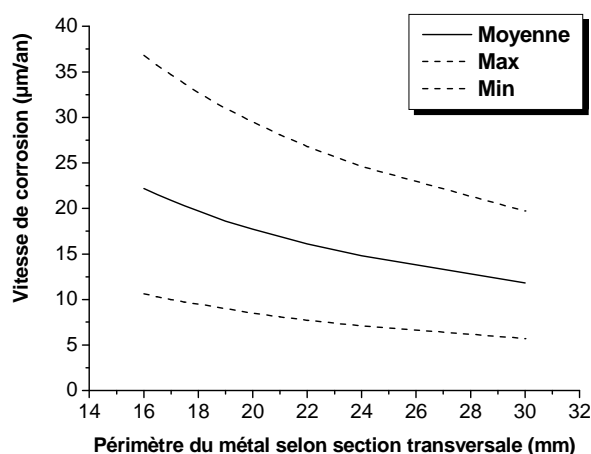
Afin de déterminer le flux de courant, la surface réactive du métal doit être évaluée. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 3 (cf. § III.3), l'interface entre le métal et la CPD est très irrégulière, ce qui engendre donc une forte incertitude sur son évaluation. D'après la formule de calcul de la vitesse, cette dernière est inversement proportionnelle à la surface réactive du métal ; ainsi une erreur d'évaluation peut conduire à une variabilité importante de la valeur calculée. Comme indiqué sur la Figure V-2, une évaluation grossière du périmètre du métal selon cette section est schématisée par le carré rouge et donne une valeur de 16 millimètres. Cette valeur conduit à une vitesse de corrosion comprise entre 11 et 37  $\mu\text{m/an}$  (Figure V-3).



**Figure V-2 : Photographie MEB en mode électrons rétrodiffusés, coupe transversale, GL08-18, carré rouge = évaluation grossière et masque noir = évaluation plus fine de la zone de métal**

Cependant, cette évaluation du périmètre est minorante. En effet, en prenant en compte la rugosité de la surface réactive, cette valeur devra être réévaluée à la hausse. La Figure V-3 montre la

relation entre le périmètre de surface réactive selon une section transversale et l'estimation de la vitesse sur l'échantillon GL08-18. Sur cette figure, sont présentées la valeur moyenne de la vitesse, ainsi que les valeurs minimale et maximale calculées selon la régression linéaire. Cette courbe révèle, par exemple, que pour un périmètre de section transversale de 20 millimètres, la vitesse de corrosion est comprise entre 8 et 30  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Cette vitesse continue de diminuer quand le périmètre augmente.



**Figure V-3 : Relation entre le périmètre et la vitesse de corrosion extrapolée à l'aide des mesures chronoampérométriques, GL08-18**

De plus, nous avons considéré ici uniquement l'erreur sur l'évaluation du périmètre d'une section transversale, sans tenir compte de celle effectuée sur l'estimation de la hauteur de l'objet. Ceci a cependant permis d'illustrer le fait que, sans une estimation précise du périmètre de la surface réactive il n'est pas réalisable d'estimer correctement la vitesse de corrosion avec cette méthode.

### V.1.3. Evaluation fondée sur l'immersion en milieu deutéré

Une autre technique permettant d'évaluer la vitesse de corrosion est fondée sur les immersions en milieu deutéré. Une corrélation a été établie entre la quantité de deutérium précipité et la quantité de fer consommé en considérant que dans la zone enrichie, seule la chukanovite a été formée (cf. § IV.3.2 b)). Selon la méthodologie présentée dans le chapitre 2 (cf. § II.6.3 b)), les simulations de la quantité de deutérium dans la couche révèlent que l'enrichissement en zone interne de la CPD présente une épaisseur comprise entre 8 et 28 micromètres. Ceci correspondrait à la formation d'une couche de chukanovite complètement deutérée d'épaisseur comprise entre 0,02 et 0,07 micromètres, en 6 mois. La densité théorique de la chukanovite est de 4,0 [52]. Cependant, on peut émettre l'hypothèse que la phase formée naturellement dans la CPD est plus poreuse et donc moins dense qu'une phase de synthèse. Ainsi, pour une densité de couche comprise entre 3 et 4, la vitesse de corrosion serait donc

comprise entre 0,03 et 0,11  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Cette vitesse peut être considérée comme instantanée par rapport à l'âge de la couche.

#### V.1.4. Bilan sur les calculs de vitesse de corrosion

Le Tableau V-2 reprend les valeurs des vitesses de corrosion calculées par les différentes méthodes. A ces valeurs, ont été ajoutées des vitesses moyennes déterminées de manière semi-empirique par des lois proposées dans la littérature. Selon Foct [111], la vitesse de corrosion en milieu argileux après une période supérieure à 10 ans, est évaluée empiriquement par la formule (V-3) :

$$V_{corr}(\text{mm} / \text{an}) = 0,162e^{\frac{1300}{T}} \quad (\text{V-3})$$

Selon cette formule, pour une température comprise entre 15 et 25°C, la valeur de la vitesse de corrosion moyenne pour les clous de Glinet devrait être comprise entre 0,5 et 0,6  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Dans le rapport de la NAGRA [18], pour des systèmes évoluant en milieu anoxique, il est mentionné une loi de vitesse moyenne de corrosion dépendante du pH, déterminée par Bracke et al [112] (V-4):

$$V_{corr}(\text{dm}^3 . \text{m}^{-2} . \text{an}^{-1}) = 3 \times 10^7 \times e^{-2,8 \text{ pH}} \quad (\text{V-4})$$

Appliquée à notre système, en considérant que le pH du site est compris entre 6,5 et 7,2, les vitesses de corrosion estimées aux bornes de cet intervalle seraient respectivement de 0,05 et 0,1  $\mu\text{m}/\text{an}$ .





En tenant compte des erreurs d'évaluation de la vitesse de corrosion inhérentes à chaque méthode, l'ensemble de ces valeurs reflète une bonne cohérence. Les vitesses évaluées, tant moyennes qu'instantanées sont toutes inférieures à 1  $\mu\text{m}/\text{an}$ , exceptée celle fondée sur les analyses chronoampérométriques qui est fortement grevée par les difficultés d'évaluation de la surface réactive. Il est également intéressant de noter qu'il n'existe pas de différence fondamentale entre les vitesses moyennes de corrosion mesurées sur les différents faciès, étant donné que l'estimation effectuée en tenant compte du rapport de Pilling-Bedworth fournit une valeur minorante (cf. équation (V-1)).

Dans le Tableau V-2, les valeurs de vitesse de corrosion extraites des travaux de Neff ont été également reportées, puisqu'elles portent sur des objets provenant du site de Glinet. Les valeurs calculées par l'auteur sont supérieures à celles obtenues dans notre étude. Ceci ne remet cependant pas en cause nos résultats car Neff a estimé ces vitesses sur des objets prélevés, pour certains d'entre eux dans des zones où le milieu était oxydant. De plus, les valeurs fournies par l'auteur sont des valeurs majorantes. Dans la littérature, les vitesses de corrosion évaluées sur des objets sont pour la plupart,



des vitesses instantanées, mesurées lors des premiers stades de corrosion en comparaison de la période d'enfouissement des objets archéologiques. Celles-ci se trouvent aux alentours d' $1 \mu\text{m}/\text{an}$  (cf. § I.4.1). Dans le Tableau V-2, ne sont reportées que les valeurs des vitesses mesurées dans un électrolyte carbonaté ou dans un mélange argile/eau. Elles sont en accord, voire supérieures à celles mesurées sur les objets et celles calculées à partir des données expérimentales de l'étude.

En conclusion, nous pouvons noter que d'une part, les vitesses mesurées sur les objets de l'étude sont légèrement inférieures à celles proposées par la littérature et d'autre part, la vitesse instantanée calculée à l'aide de la remise en corrosion en milieu deutéré est inférieure aux vitesses moyennes estimées sur ces mêmes objets. En tenant compte de ces données, nous pouvons supposer que la présence de la couche épaisse formée sur les objets joue un rôle dans la diminution de la vitesse de corrosion. Cette conclusion rejoint celle émise par certains auteurs dans des travaux portant sur des durées de corrosion de quelques années [50, 101].

**Tableau V-2 : Comparaison des calculs des différentes vitesses de corrosion,  calculs expérimentaux,  calculs à partir de modèles semi-empiriques,  données de la littérature sur des vitesses de corrosion mesurées sur des objets archéologiques du site de Glinet,  données de la littérature sur des vitesses de corrosion en milieu anoxique**

| Méthode / Référence   | Type de calcul               | Vitesse de corrosion ( $\mu\text{m}/\text{an}$ ) |
|---|------------------------------|--|
| Mesure d'épaisseur de la CPD – surface originelle, type 1     | Vitesse moyenne (400 ans)    | 0,15 - 0,30                                      |
| Mesure d'épaisseur de la CPD – Pilling-Bedworth, types 2 et 3 | Vitesse moyenne (400 ans)    | 0,07 – 0,26                                      |
| Mesures chronoampérométriques                                 | Vitesse instantanée          | > 1  |
| Immersion en milieu deutéré                                   | Vitesse instantanée (6 mois) | 0,03 – 0,11                                      |
| Modèle de Foct  | Vitesse moyenne              | 0,5 – 0,6  |
| Modèle de Bracke  | Vitesse moyenne              | 0,05 – 0,1                                       |
| Neff [3]  | Vitesse moyenne (400 ans)    | <2,4   |
| Smart [108]   | Vitesse moyenne (4 ans)      | <1   |
| Jelinek [107]   | Vitesse instantanée          | 0,83   |
| Jelinek [107]   | Vitesse instantanée          | 0,42   |
| Tanigushi [50]  | Vitesse moyenne (4 ans)      | <1   |
| Papillon [93]   | Vitesse moyenne (6 mois)     | 4 - 5  |

## V.2. Formation des phases dans le système de corrosion

La caractérisation des faciès de corrosion a permis d'identifier les phases présentes dans le MT et dans la CPD. En parallèle, le milieu d'enfouissement a été finement étudié. La modélisation thermodynamique des domaines de prédominance des différentes phases va donc permettre de discuter la nature des systèmes observés.

### V.2.1. Rappel des différents types de faciès de corrosion

Rappelons succinctement les trois différents types de faciès identifiés sur les objets archéologiques étudiés (Figure V-4 à Figure V-6).

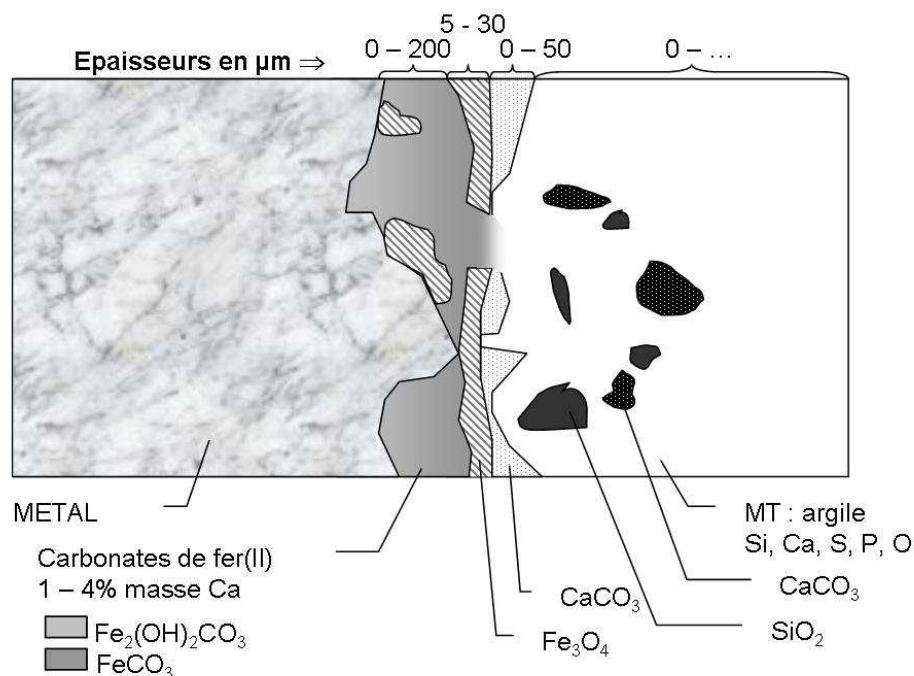


Figure V-4 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 1

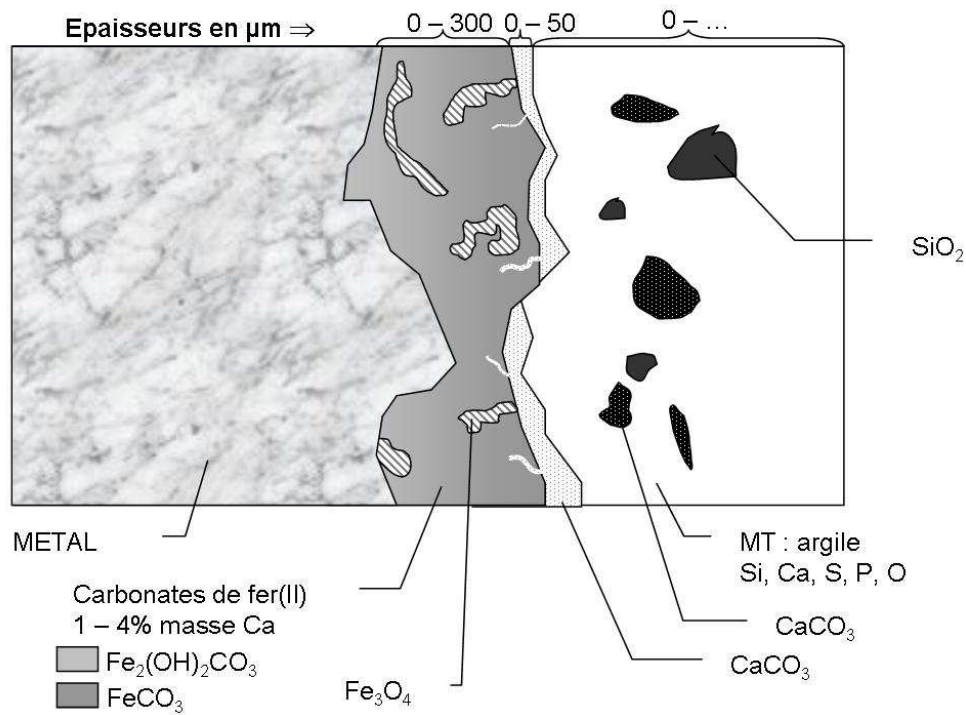


Figure V-5 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 2

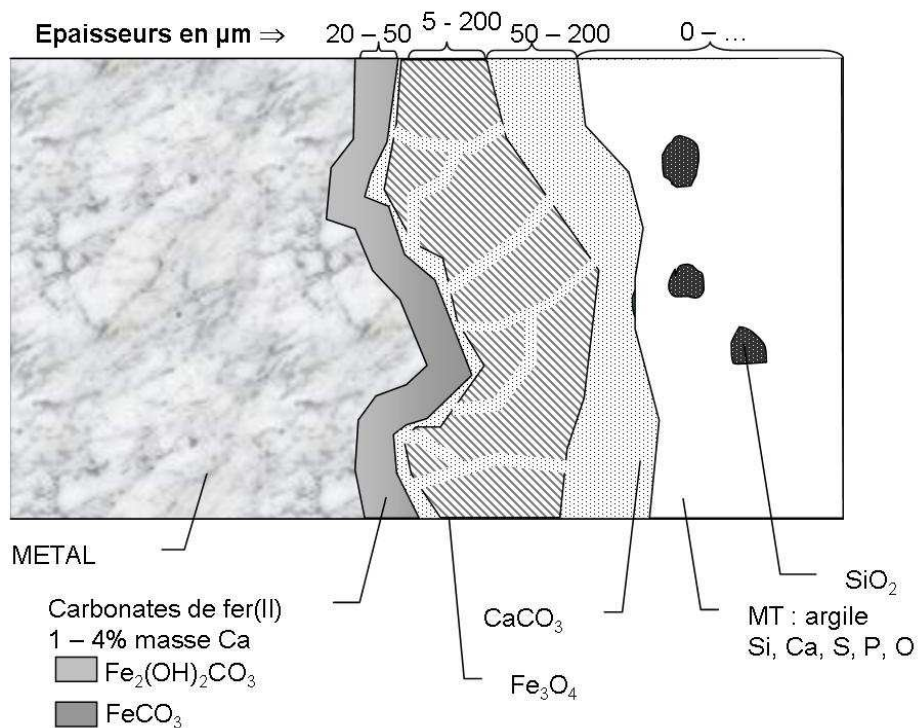


Figure V-6 : Schéma de synthèse du système de corrosion, type 3

### V.2.2. Le MT

Lors de sa caractérisation, deux parties distinctes du MT ont été mises en évidence, et ce, sur les trois types de faciès : un liseré de calcite quasiment exempt de fer, proche de l'interface avec la CPD et une zone contenant des marqueurs du sol tels que des grains de quartz et de calcite, située vers le sol. Dans cette dernière, le fer y est présent en quantité pouvant aller jusqu'à 40%<sub>mas</sub> sous la forme d'un mélange de Fe<sup>(II)</sup> et de Fe<sup>(III)</sup>. La modélisation des conditions *in situ* a révélé le fait que les phases du MT peuvent être décrites selon des équilibres thermodynamiques avec l'eau de site. En effet, les indices de saturation de la calcite et du quartz calculés d'après les mesures de la campagne de mars 2008 avec le logiciel PhreeqC (cf. § II.4) sont respectivement de -0,31 et -0,07 ( $\pm 0,5$ ) dans le piézomètre 11, situé à proximité de la zone de prélèvements des objets. Nous pouvons donc considérer que la chimie de l'eau interstitielle peut être décrite comme étant à l'équilibre avec les principaux minéraux du MT. Il est intéressant de noter que ces équilibres, notamment avec la calcite, tamponnent le pH ainsi que la concentration en ions carbonate et calcium de la solution.

Concernant le fer dans la zone la plus externe du MT, il a été identifié sous forme d'un mélange de Fe<sup>(II)</sup> et de Fe<sup>(III)</sup>. La présence de Fe<sup>(II,III)</sup> sous forme de magnétite serait cohérente avec la caractérisation du milieu d'enfouissement, comme nous le discuterons dans le paragraphe V.2.3 a). La présence de Fe<sup>(III)</sup> pur, identifié en zone externe de l'échantillon ne peut s'expliquer que par une transformation des phases lors de la remise à l'air du système. Il est envisageable qu'il s'agisse de goethite (cf. § IV.2.3 b)).

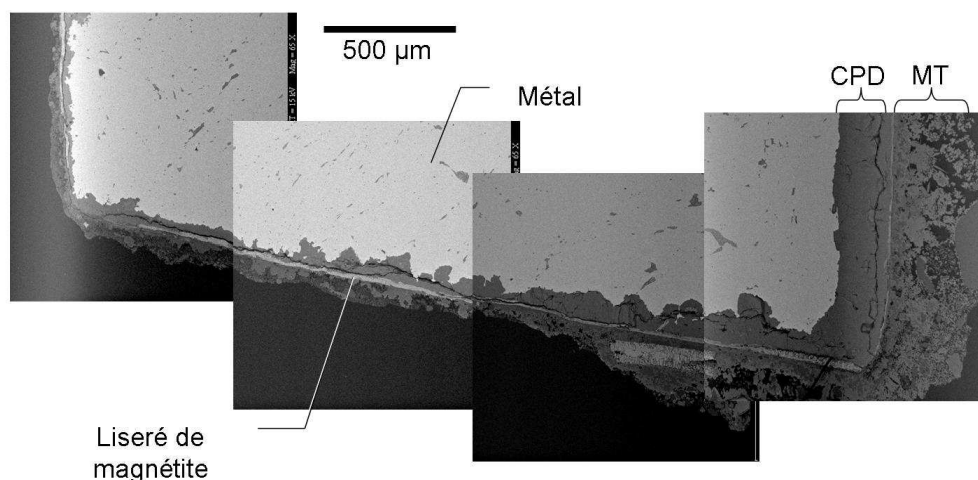
On sait que la formation de produits de corrosion provoque une expansion volumique par rapport au métal initial, cette dernière étant exprimée par le rapport de Pilling-Bedworth d'après la relation (V-1). Par ailleurs, bien que présentant certaines aspérités, le liseré de magnétite localisé en zone externe de la CPD pouvant correspondre à la surface originelle de l'objet, est relativement régulier (cf. § V.2.3 a)). Dans le cadre de cette hypothèse, nous pouvons supposer que pour permettre à l'objet de conserver un volume équivalent à celui d'origine, des atomes de fer doivent être évacués dans le milieu environnant dans un rapport de 3 pour 1, la sidérite présentant un volume quatre fois plus important que le métal à l'origine de sa formation. On peut alors proposer que le milieu transformé se forme dès les premiers stades de corrosion à partir du fer évacué dans le sol (cf. § V.1.4).

### V.2.3. La CPD

#### a) Formation de la magnétite

- Liseré externe de magnétite

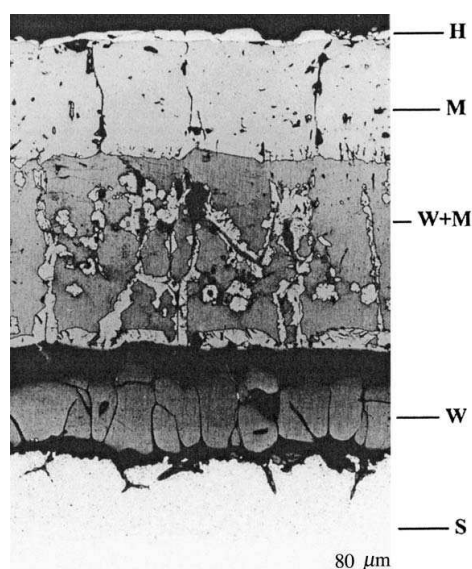
Sur neuf des seize échantillons examinés, un liseré de magnétite a été identifié en zone externe de la CPD. Il a une épaisseur comprise entre 10 et 30 micromètres et présente un aspect régulier, sur une section transversale tout autour du clou (Figure V-7).



**Figure V-7 : Microphotographie MEB en mode électrons retrodiffusés, liseré de magnétite, coupe transversale GL08-16**

Sa morphologie tend à indiquer qu'il s'agit de la surface originelle du clou telle qu'elle a été définie par Bertholon [144] (cf. § I.3.1 a)). Nous pouvons donc penser que ce liseré de magnétite est la première phase formée sur les objets. Deux hypothèses de formation peuvent être discutées : celle d'une oxydation à chaud liée à un traitement précédent l'enfouissement et celle d'une corrosion en milieu aqueux à la suite de l'enfouissement. Dans cette seconde hypothèse, nous considérons que les principales étapes de la corrosion se déroulent après l'enfouissement de l'objet.

D'après Bénard [32], lors d'une oxydation à chaud du fer pour une température supérieure à 570°C, les phases formées sont respectivement du métal vers la couche la plus externe, de la wüstite  $\text{FeO}$ , de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Cette couche présente un aspect fissuré. Entre 700 et 1250°C, les épaisseurs relatives des trois oxydes par rapport à l'épaisseur globale de la couche sont respectivement de 95, 4 et 1%. La Figure V-8 présente un exemple de l'agencement des phases lors d'une oxydation du fer à chaud, d'après Raman [145]. Dans ce cas-là, quatre sous-couches constituent la couche d'oxyde, l'une d'elle correspondant à un mélange de wüstite et de magnétite.



**Figure V-8 : Figure d'oxydation à chaud sur une éprouvette de fer, S=substrat, W=wüstite, M= magnétite, H= hématite, 1200°C, 40 minutes [145]**

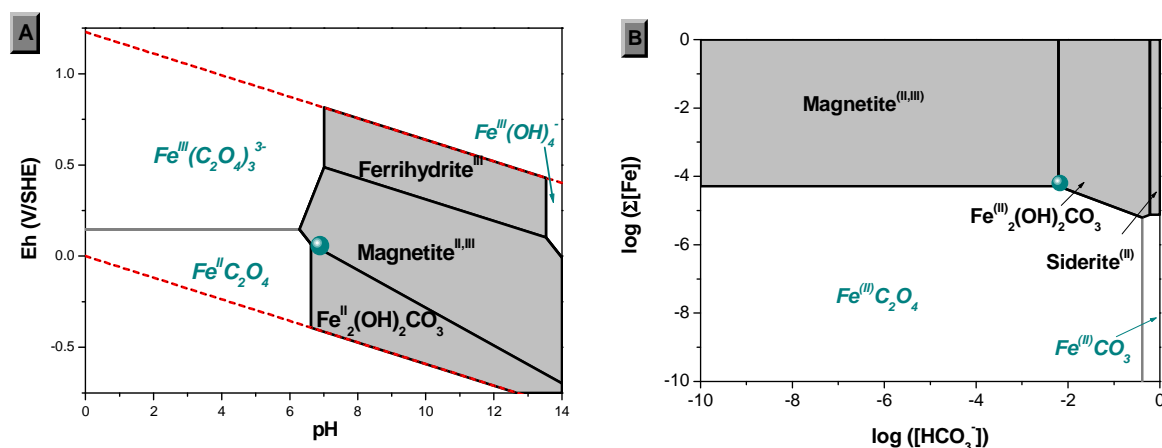
Le Tableau V-3 donne les couples temps/températures nécessaires à la formation d'une couche d'oxyde à haute température, d'épaisseur comprise entre 10 et 30 micromètres. On voit que l'obtention d'une telle épaisseur nécessite un temps d'oxydation à chaud compris entre 15 minutes et plusieurs heures si nous considérons que les trois oxydes sont formés. Bien que ce type d'oxydation puisse avoir lieu lors de la mise en forme des clous, les épaisseurs mesurées ne sont pas cohérentes avec le temps raisonnable de forgeage d'un tel objet, qui est plutôt de l'ordre de la minute. De plus, il n'a été identifié ni wüstite ni hématite sur aucun des échantillons. Il peut cependant être envisagé que ces phases se soient solubilisées dans le milieu ou se soient transformées [146]. La wüstite notamment, n'est pas stable en milieu aqueux et l'hématite, quant à elle, est instable en conditions réductrices.

**Tableau V-3 : Températures et temps de chauffe permettant de former une couche de magnétite ou d'oxyde de fer (wüstite, magnétite, hématite) de 10 à 30 μm d'épaisseur [12]**

|   | Température (°C) | Temps                         |
|---|------------------|-------------------------------|
| Magnétite<br>10 – 30 μm                                     | 1000             | 15 minutes – 2 heures         |
|   | 950              | 25 minutes – durée > 4 heures |
|   | 900              | 1 heure – 24 heures           |
| Couche d'oxyde<br>(wüstite + magnétite +<br>hématite) 30 μm | 950              | 3 minutes 45                  |

Une seconde hypothèse serait que des processus de corrosion en milieu aqueux soient à l'origine de la formation de cette couche. Dans l'étude bibliographique présentée au chapitre 1, il a été souligné le fait que de nombreux auteurs considèrent que la magnétite se forme en milieu aqueux anoxique non ou faiblement carbonaté (cf. § I.3.2 b)). Dans le cadre de ce travail, nous pouvons penser que les conditions initiales d'enfouissement favorisaient la formation de la magnétite. La Figure V-9-A présente le diagramme potentiel-pH obtenu en modélisant la chimie de l'eau provenant du

piézomètre 11, proche de la zone de prélèvement des objets lors de la campagne de mars 2008. Il montre que la concentration en fer dissous mesurée est à l'équilibre avec la magnétite. Par ailleurs, le diagramme de spéciation du fer en fonction de la concentration en ions bicarbonate présenté dans la partie B de la figure, révèle qu'une diminution de la concentration en ions bicarbonate induit un déplacement de l'équilibre vers le domaine de formation de la magnétite.



**Figure V-9 : A = Diagramme potentiel-pH des conditions *in situ*, B = diagramme de spéciation du fer en fonction de la concentration en carbonate, (le point correspond aux conditions mesurées sur le site dans le piézomètre 11, mars 2008, pH = 6,7, Eh = 0,134 mV/ESH)**

D'après la bibliographie, il apparaît cependant que la couche de magnétite formée lors des premiers stades par un mécanisme de corrosion aqueuse anoxique n'est ni poreuse ni fissurée (cf chapitre 1). Or, sur les objets archéologiques, des fissures y sont observées. Cette observation, ajoutée à la présence de sidérite entre le métal et la magnétite montre que celle-ci n'a pas joué le rôle protecteur que laisse attendre une telle morphologie. Nous pouvons penser que la couche, bien qu'initialement non poreuse, a été fissurée en plusieurs endroits par des contraintes mécaniques provoquées par le sol environnant d'une part, et par l'expansion volumique d'autre part, lors de la croissance des produits de corrosion sous-jacents.

Quelle que soit l'hypothèse choisie, plusieurs points doivent être retenus en vue de proposer un mécanisme de corrosion.

- D'après l'agencement des phases dans le faciès de corrosion, nous considérerons que la couche de magnétite n'est pas protectrice sur le long terme puisque les produits de corrosion carbonatés se trouvent en zone interne de ce liseré.
- De plus, la présence d'inclusions dans les produits de corrosion tend à prouver que la croissance de la couche s'effectue vers l'intérieur de la CPD, au détriment du métal.
- La magnétite étant fissurée, elle est perméable à la solution calco-carbonique du site. Le fait que la couche de magnétite soit non protectrice s'illustre notamment sur le

clou GL08-17 dont la couche de magnétite présente des fissures comblées par de la calcite (cf. Figure V-6).

En perspective, afin de conforter l'une ou l'autre de ces hypothèses, la spectroscopie Mössbauer pourrait être un outil adapté. D'après Cook, [146], cette technique analytique permet de différencier la magnétite formée dans la calamine et celle formée par un processus de corrosion atmosphérique. Dans la calamine, la magnétite se présente sous la forme d'un composé pur stœchiométrique avec un rapport  $\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})} = 2$ . En ce qui concerne la magnétite provenant d'un processus de corrosion aéré, le rapport  $\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$  peut varier selon ses conditions de formation mais n'est pas strictement stœchiométrique. En appliquant le raisonnement à la corrosion en milieu anoxique, le même type d'analyse pourrait être effectué sur les objets de notre étude.

- Nodules de magnétite

Localement dans la matrice de produits de corrosion, des nodules de magnétite sont présents. De même que pour le liseré situé en zone externe de la CPD, la variation des conditions locales de corrosion peut être à l'origine de la précipitation de magnétite à l'intérieur de la couche. D'après le diagramme potentiel-pH et celui de spéciation du fer, tous deux modélisés selon les données relatives au milieu d'enfouissement, une teneur en ions carbonate plus faible, une augmentation locale du pH ou du potentiel redox peuvent favoriser la formation de cette phase.

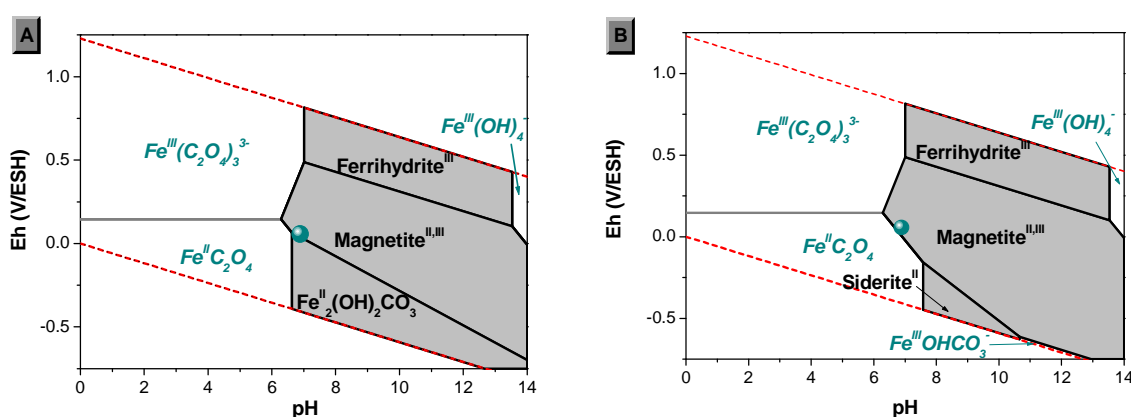
#### b) Formation des phases carbonatées

D'après le diagramme potentiel-pH de l'eau de site (Figure V-9), la chukanovite est thermodynamiquement stable dans les conditions d'enfouissement. La Figure V-10 présente les diagrammes de Pourbaix modélisés à partir des données mesurées dans le piézomètre 11 pendant la campagne de mars 2008, en prenant en compte ou non la présence de chukanovite. Comme il n'existe pas de constante thermodynamique de formation de cette phase, les calculs ont été effectués en utilisant l'enthalpie libre de formation de la malachite, un composé cuivrique de structure cristalline identique. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un équilibre entre la magnétite et la chukanovite est atteint, lorsque cette dernière est prise en compte. En revanche, la solution n'est pas à l'équilibre avec la sidérite, si elle est la seule espèce carbonatée prise en compte dans la modélisation. Or, il apparaît qu'elle est la phase prépondérante dans les produits de corrosion des objets étudiés.

Plusieurs éléments peuvent expliquer ces incohérences entre les prévisions thermodynamiques et les faciès observés. Tout d'abord, nous voyons sur les deux diagrammes de la Figure V-10 que les zones de prédominance de la chukanovite et de la sidérite sont très proches. Bien que la chukanovite



couvre un domaine plus large et allant vers des pH plus élevés, nous pouvons penser que les conditions d'enfouissement correspondent à des conditions limites de précipitation de ces deux phases. De plus, c'est l'enthalpie libre de formation de la malachite qui a été utilisée pour établir les diagrammes. Ceci induit nécessairement une incertitude sur le domaine de prédominance de cette phase (cf. § II.4). Par ailleurs, il est important de préciser que les données thermodynamiques utilisées pour ces modélisations sont celles des phases pures, alors que les phases carbonatées identifiées dans le contexte de l'étude, sont légèrement calciées, ce qui peut, là encore, induire des modifications dans leur domaine de prédominance [28].



**Figure V-10 : Diagrammes potentiel-pH des conditions *in situ* avec (A) et sans (B) prise en compte de la chukanovite, (le point correspond aux conditions mesurées sur le site dans le piézomètre 11, mars 2008, pH = 6,7, Eh = 0,134 mV/ESH)**

Enfin, notons que les modélisations ont été effectuées à 25°C alors qu'il est plus probable de considérer que la température à laquelle les objets ont évolué, est proche de 15°C. Néanmoins, un écart de température de 10°C n'a pas une influence significative sur les valeurs des constantes thermodynamiques et donc sur les domaines de prédominance des phases [28]. En considérant toutes les hypothèses sous-jacentes aux calculs effectués, la forme générale des domaines modélisés est en relativement bon accord avec les phases identifiées sur les objets.

Quel que soit le faciès de corrosion observé, la chukanovite se forme en zone interne par rapport à la sidérite. Sur la Figure V-9, le diagramme de spéciation du fer en fonction de la concentration en ions carbonate montre que la sidérite se forme en milieu plus riche en ions carbonate que la chukanovite. Or, la position de la sidérite en zone externe de la CPD suppose que la teneur en ions carbonate de l'eau de site y est imposée par un équilibre avec la calcite. D'après les bases de données Minteq et « Chivot » relatives au système carbonate, la calcite ( $K_s = 10^{-8,475}$ ) est plus soluble que la sidérite ( $K_s = 10^{-10,817}$ ) [28]. En conséquence, une eau en équilibre avec la calcite présente une concentration en ions carbonate plus élevée qu'une eau en équilibre avec la sidérite. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la teneur en espèces carbonatées de la solution est plus importante en zone externe de la CPD, proche du liseré de calcite qu'en zone interne, proche de la couche de sidérite.

En conséquence, le gradient de concentration en ions carbonate du MT vers le métal impose que les espèces formées sont la calcite dans le MT, la sidérite en zone externe de la CPD puis la chukanovite en zone plus proche du métal.

c) Formation des phases soufrées

Sur certains échantillons, des phases soufrées ont été identifiées en zone externe de la CPD. Ces espèces sont minoritaires et ne sont pas présentes sur chaque échantillon. De plus, leur présence ne semble pas être associée à une augmentation de la vitesse de corrosion. C'est pourquoi, afin de simplifier le système, elles n'ont pas été prises en compte dans les modélisations de la chimie de l'eau de site. Néanmoins, les mesures effectuées sur le terrain ont permis de présenter quelques hypothèses sur leurs conditions de formation.

Dans le piézomètre 11, dans lequel les conditions *in situ* modélisées sont les plus réductrices, une odeur caractéristique d'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) a été détectée lors du prélèvement ; en parallèle, des ions oxalate ont été identifiés, et une concentration en ions carbonate supérieure à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a été mesurée. Ces indices peuvent être interprétés comme une activité des bactéries sulfato-réductrices, se traduisant par la réaction simplifiée suivante (V-5) [147] :



L'oxydation de la matière organique et la réduction des ions sulfate entraînent une production de sulfure d'hydrogène et d'ions carbonate. Cette production de  $H_2S$  induit l'instauration rapide de conditions *in situ* réductrices [38, 148-152]. Dans ce cas, les bactéries sulfato-réductrices servent de catalyseurs d'imposition de conditions anoxiques. Les sulfures de fer ont pu précipiter lors d'une étape plus récente du processus de corrosion, leur solubilité étant très faible. Cependant, il est également envisageable que leur formation soit due à un changement local des conditions d'enfouissement intervenu pendant les 400 ans de corrosion.

Afin d'identifier l'impact des espèces soufrées sur la formation des produits de corrosion sur les objets provenant du site de Glinet, une étude dédiée au soufre devra être effectuée. Dans le milieu d'enfouissement, il serait notamment nécessaire de mesurer les concentrations en ions sulfure afin de les intégrer dans les modèles. Des tests préliminaires de quantification n'ont pu aboutir à cause de la présence d'autres espèces aqueuses interférentes. En outre, l'influence des BSR pourrait être évaluée en introduisant des microorganismes dans le milieu de corrosion synthétique développé en laboratoire. Les BSR présentes dans le milieu de Glinet ont notamment été identifiées et un mécanisme de

formation de phases de fer soufrées a pu être proposé par Rémazeilles et al [153]. Celui-ci est fondé sur un processus de dissolution/reprécipitation des espèces carbonatées en présence de sulfure.

### **V.3. Mécanismes de corrosion**

#### **V.3.1. Apport de l'étude de la résistivité de la couche**

L'identification des faciès de corrosion formés sur les objets archéologiques a permis de montrer que, quel que soit le type de faciès identifié, trois phases sont présentes dans le système. Cependant l'agencement variable de celles-ci et la variabilité de leurs propriétés électroniques influencent la résistivité macroscopique du système (cf. § IV.2).

Dans le faciès de corrosion de type 3 (Figure V-6), la présence de calcite de façon ininterrompue autour de la CPD induit une forte résistivité du système de corrosion, la CPD étant isolée du milieu extérieur. Dans le faciès de corrosion de type 1 (Figure V-4), dans lequel un liseré de magnétite est connecté au métal, la CPD est conductrice comme le montrent les tests effectués dans le mercure. La remise en corrosion en milieu cuivrique indique que le cuivre est présent sous forme réduite en zone externe de la magnétite, ce qui est en accord avec les mesures de résistance globale. Par ailleurs, du cuivre a été identifié dans la CPD sous forme diffuse. Sa présence est due à l'aspiration de la solution cuivrique dans le premier stade de la manipulation. Cependant, sa faible teneur n'a pas permis de détecter sa valence dans ces zones. S'il se trouve sous forme réduite, cela signifie que la zone de carbonates de fer sous-jacente au liseré de magnétite est également conductrice. S'il est sous forme cuivrique, alors, cette couche ne permet pas de transporter des électrons.

Dans le cas du faciès de corrosion de type 2 (Figure V-5), la spectroscopie d'impédance en milieu mercure révèle que la CPD présente une résistivité intermédiaire, liée probablement à un mélange de phases de propriétés électroniques différentes. En outre, les essais d'immersion en solution cuivrique montrent que le cuivre est réduit principalement dans la zone externe de la CPD, à l'interface avec le MT, mais qu'une partie de celui-ci est également réduite à l'intérieur de la CPD. En effet, du Cu<sup>(0)</sup> est identifié à 20 micromètres de l'interface métallique. Etant donné que la structure de la couche semble identique à 20 micromètres et à 5 micromètres de l'interface, nous pouvons penser que le cuivre se trouve également sous forme réduite jusqu'à 5 micromètres de l'interface. Ces observations révèlent les propriétés de conduction électronique de la couche. Celles-ci pourraient être dues à la sidérite elle-même. La décroissance de la teneur en Cu<sup>(0)</sup> dans la couche pourrait s'expliquer par le fait qu'après un premier stade lors duquel les sels de cuivre initialement présents dans les pores sont réduits, cette source s'épuise. En conséquence, la source de sels provient de la solution dans

laquelle le clou est immergé ; cette nouvelle source est donc externe à la CPD. On peut également évoquer une diminution du volume poreux au fur et à mesure que l'on s'approche de l'interface métal/CPD. Les propriétés de conduction électronique de la sidérite sont confirmées par le fait que sur une éprouvette de fer dont la couche de produits de corrosion est exclusivement constituée de sidérite, des zones de réduction du cuivre ont été identifiées à l'extérieur de celle-ci. Ce résultat pourrait être expliqué de la façon suivante ; la sidérite formée lors du processus de corrosion ne serait pas une phase pure de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  mais contiendrait également des traces de fer sous la valence (III) et aurait pour formule chimique générale  $\text{Fe}^{(\text{II})}_{x/2}\text{Fe}^{(\text{III})}_{(1-x)/3}\text{CO}_3$  avec  $x$  proche de 1. La conductivité de cette sidérite serait due à la présence de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  qui aurait un rôle de dopant totalement ionisé, comme dans le cas de la magnétite [30]. Dans ce cas, la même hypothèse pourrait être utilisée pour expliquer la conductivité de la CPD des échantillons archéologiques. Par ailleurs, cette conductivité pourrait également être due au réseau de nodules de magnétite de très petite taille noyés dans la matrice carbonatée.

Afin d'approfondir les résultats obtenus, il serait pertinent d'étudier la valence du fer dans les phases carbonatées. Pour cela, il conviendrait d'utiliser une technique expérimentale permettant d'évaluer localement la teneur en  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . Sur une couche relativement épaisse, nous pourrions envisager l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer ou de la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du fer (XANES) en utilisant des échantillons de référence de carbonates de fer présentant des rapports  $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$  variables. Les difficultés liées à ces deux méthodes seraient dues à la taille des zones analysées pour la spectroscopie Mössbauer et la limite de détection pour l'analyse XANES. Dans ce cas, des analyses en micro-XPS pourraient permettre de fournir des tailles d'analyses micrométriques et une limite de détection faible.

D'autre part, des mesures de résistivité microscopique locale dans la sidérite et dans la chukanovite de la couche pourraient être effectuées. La détermination de la conductivité locale à l'aide de microélectrodes ou sur une pointe métallique AFM est une méthode analytique qui peut être envisagée pour la poursuite de cette étude. Le comportement électronique global de la couche, quant à lui, pourra être étudié en spectroscopie d'impédance électrochimique, par l'utilisation de diagrammes de Mott-Schottky. De plus, cette analyse pourra être complétée par celle de la sidérite formée sur l'échantillon témoin.

### V.3.2. La réaction cathodique

Lors des expérimentations menées en milieu deutéré anoxique carbonaté pendant 24 semaines et sans imposition de potentiel, la présence de deutérium dans le métal indique que du dihydrogène gazeux a été produit. Il provient de la réduction de l'eau selon la réaction (V-6) :



On peut penser qu'*a fortiori*, en imposant un courant cathodique lors des mesures de chronoampérométrie, la réduction de l'eau se produit également.

Cependant, une réaction concurrentielle à cette réduction de l'eau pourrait également avoir lieu, celle de la réduction des espèces de  $Fe^{(III)}$  en  $Fe^{(II)}$  (V-7) :



Dans les faciès identifiés sur les objets archéologiques corrodés en milieu anoxique, la seule phase contenant du  $Fe^{(III)}$  est la magnétite. Elle est donc susceptible de se réduire en phase de  $Fe^{(II)}$ . Cependant, d'après le diagramme potentiel-pH présenté Figure V-9, l'équilibre redox est atteint entre la magnétite et les carbonates de fer dans l'eau de site. Bien qu'il n'existe pas de données sur la composition locale de la solution dans la CPD, nous pouvons penser qu'en laissant évoluer la solution dans des conditions naturelles, la magnétite est stable. En outre, il apparaît que cette phase est présente en quantité relativement importante dans les CPD des objets, et ce, après plusieurs centaines d'années de corrosion. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que lors de la corrosion de l'objet en conditions naturelles, la magnétite reste stable et que la réaction cathodique se produisant est la réduction de l'eau.

Par ailleurs, la magnétite est en équilibre avec des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , ces derniers étant cependant minoritaires dans une solution anoxique. Nous pouvons envisager que les ions ferriques se réduisent en ions ferreux pendant le processus. Ceci entraînerait une augmentation de leur concentration, corrigée par la précipitation de carbonate de fer sous forme de sidérite ou de chukanovite.

En revanche, une diminution du potentiel redox du système induit un déplacement de l'équilibre vers le domaine de prédominance de la chukanovite/sidérite. En imposant un courant cathodique au système, le  $Fe^{(III)}$  précipité ou soluble est susceptible de se réduire en  $Fe^{(II)}$ . Cependant, les faciès de corrosion ne présentent pas de variation à l'échelle microscopique entre les échantillons ayant subi une imposition de potentiel cathodique et ceux ayant évolué librement. Pour expliquer cela, deux hypothèses peuvent être formulées. La première est que la quantité de phases réduites sur l'ensemble de l'échantillon est trop faible pour permettre une détection des zones de transformation. Par ailleurs, les zones de magnétite n'étant pas uniformément réparties dans la CPD, il paraît impossible d'identifier d'éventuelles transformations de ces zones au cours des expérimentations effectuées. Une seconde hypothèse expliquant que d'éventuelles transformations de phases ne soient pas détectées, se fonde sur l'instabilité chimique des produits de corrosion réduits qui se réoxyderaient

lorsque le potentiel n'est plus imposé. Cette hypothèse est identique à celle émise pour expliquer la formation de goethite sur les échantillons remis en corrosion pendant 2 semaines en milieu cuivrique sous imposition de potentiel cathodique (cf. annexe 2). De plus, d'après les travaux de Pons [2] fondés sur des analyses en microspectrométrie Raman *in situ*, une imposition de potentiel cathodique sur de la magnétite conduit à la formation de cristaux de phases carbonatées à sa surface. Dans notre cas, ces phases ne pourraient pas être distinguées des produits de corrosion préexistants.

En conclusion, deux points seront retenus. Lors des expérimentations de remise en corrosion en milieu deutéré et des mesures de chronoampérométrie, l'eau a été réduite selon la réaction (V-6) et il y a eu production de D<sub>2</sub>. Cependant, l'imposition d'un potentiel cathodique est probablement également à l'origine de la réduction (V-7) du Fe<sup>(III)</sup> en Fe<sup>(II)</sup>. Il est envisageable que cette réaction se produise en parallèle sans que l'on puisse déterminer la réaction prépondérante lors de la manipulation.

### V.3.3. Etape limitante de la réaction cathodique

Dans le chapitre 1 (cf. § I.4.2), différentes étapes limitantes des réactions partielles cathodique et anodique ont été proposées lors d'une synthèse bibliographique [114]. Cette étude présente l'intérêt de porter plus spécifiquement sur la réaction cathodique. Dans ce dernier processus, plusieurs étapes limitantes peuvent être envisagées.

Ces résultats ont été obtenus sur les objets présentant le type 2 de faciès de corrosion qui correspond au faciès principalement identifié sur l'ensemble des objets. Pour les clous présentant le faciès de type 1, le court-circuit mesuré macroscopiquement n'a pas permis de déterminer l'étape limitante du processus cathodique. Le cas isolé du clou présentant le faciès de corrosion de type 3 a, quant à lui, permis de valider les mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique.

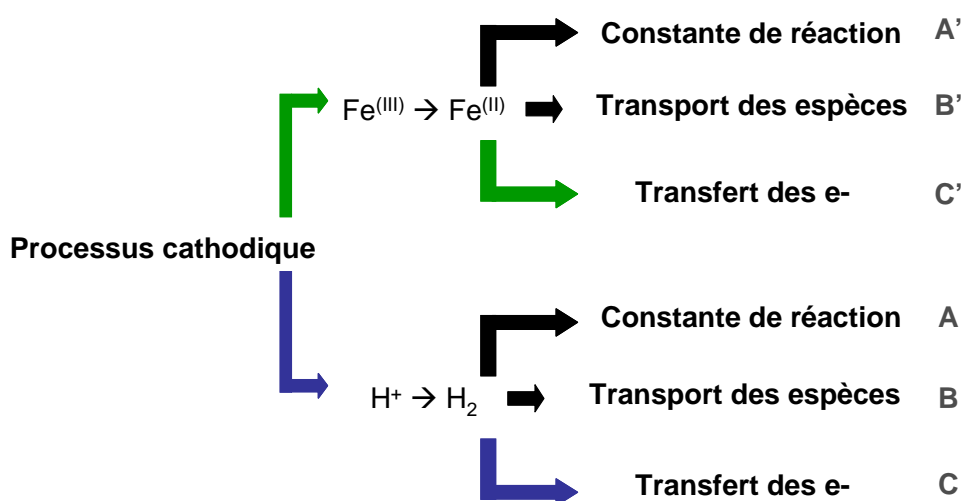
Considérons dans un premier temps la réaction cathodique de réduction de l'eau telle qu'elle a été décrite dans l'équation (V-6). Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 4 (cf. § IV.2.4), trois étapes peuvent être limitantes dans cette réaction :

- A : Si l'étape limitante du processus cathodique est due à la cinétique de transfert de charges, autrement dit la constante cinétique de la réaction cathodique, la courbe courant-potentiel suivra alors une loi de type Butler Volmer.
- B : Le phénomène limitant du processus cathodique peut également être dû au transport des espèces chimiques réactives, appelé aussi transport de masses. Dans ce

cas, ce phénomène sera traduit par l'obtention d'un palier sur la courbe courant-potentiel.

- C : Enfin, une troisième possibilité est que l'étape limitante du processus cathodique soit liée au flux d'électrons vers la surface réactionnelle. Dans ce cas, la loi reliant le courant et le potentiel est une loi d'Ohm. Ce mécanisme implique le fait que les électrons ne sont pas consommés à l'endroit où ils sont produits, ainsi que la présence d'une couche située entre les espèces à l'état réduit (le métal) et les espèces à l'état oxydé (l'eau ou le  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ ) qui contrôlerait ce flux.

La Figure V-11 résume les différentes étapes à envisager en tant que processus limitant de la réaction cathodique selon les propriétés de la couche. De plus, la possibilité de réduction des espèces ferriques en espèces ferreuses lors des mesures chronoampérométriques est également prise en compte.



**Figure V-11 : Etapes limitantes possibles du processus cathodique**

Les mesures chronoampérométriques indiquent clairement un comportement linéaire entre le courant le potentiel. Ceci signifie que l'étape limitante du processus cathodique ayant lieu lors de ces expérimentations est liée au transfert d'électrons (hypothèses (C) en bleu ou (C') en vert).

Dans l'hypothèse (C) selon laquelle la réaction cathodique principalement mesurée est la réaction de réduction de l'eau (V-6) schématisée en bleu sur la figure, nous éliminons les hypothèses (A) et (B) en tant qu'étapes limitantes du processus de corrosion. Dans ce cas, notre étude est en désaccord avec celle issue du rapport SKB de 1994 [114] dans lequel l'auteur considère que l'étape limitante est due à la production de  $\text{H}_2$ . Cependant, les travaux qui y sont présentés portent plus

spécifiquement sur les premiers stades de la corrosion. L'influence de la formation d'une couche épaisse n'est donc pas considérée dans l'étude SKB, ce qui diffère du présent travail. De plus, elle porte sur des travaux réalisés à une pression partielle de 100 bars d'hydrogène.

#### **V.3.4. Localisation des zones de réaction dans la couche de produits de corrosion**

Au vu des résultats expérimentaux concernant les processus cathodique et anodique, un mécanisme expliquant le comportement de la couche de produits de corrosion formée sur les objets peut être proposé. Pour cela, rappelons les différents résultats et déductions obtenus lors de cette étude.

##### **a) Processus cathodique**

- Toutes les composantes réactionnelles mises en jeu lors du processus cathodique ont une cinétique plus rapide que celle liée au transfert d'électrons vers la surface de réaction.
- Lors de l'imposition d'un potentiel cathodique, le cuivre est présent à l'état de traces parfaitement détectables au sein de la couche jusqu'à l'interface CPD/MT.
- Du deutérium a été identifié dans le métal. Il se présente sous la forme de  $D^0$  ou  $D_2$ . Nous pouvons supposer que sa présence indique que la réaction de réduction de l'eau s'est également produite dans une zone proche du métal.
- Après 7 semaines d'immersion, du deutérium a été identifié dans la couche de produits de corrosion. Sa présence n'est pas due au processus de corrosion mais elle a permis de définir le réseau poral de la CPD.

##### **b) Processus anodique**

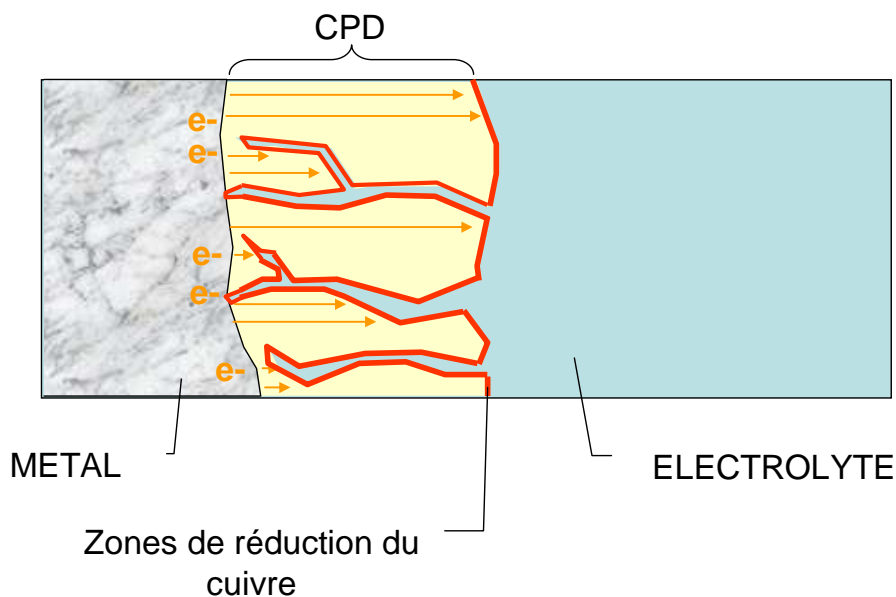
- La précipitation des phases se fait avec édification du réseau cristallin des produits de corrosion au détriment du métal dans la CPD. Ceci a été mis en évidence par la caractérisation des faciès, qui indique que la matrice de produits de corrosion se situe en zone interne par rapport au liseré de magnétite formé lors des premiers stades de la corrosion.
- La précipitation des phases néoformées s'effectue à quelques micromètres de l'interface métallique. Ce résultat a été mis en évidence par la remise en corrosion en milieu deutéré.



La Figure V-12 présente un schéma du mécanisme proposé. Les électrons sont produits par l'oxydation du métal. La CPD n'est pas un isolant, elle est conductrice électronique même si cette conductivité reste faible. Les électrons peuvent donc se déplacer dans la totalité de cette CPD. Par exemple, la localisation de la majeure partie du cuivre métallique à l'interface avec le MT traduit le fait que ces électrons peuvent atteindre la zone externe et y être consommés. De plus, la présence de traces de cuivre métallique dans la couche associée à celle de deutérium indique qu'il existe également des zones réactives au sein même de la couche et à proximité du métal (du cuivre a été repéré à au moins 5 micromètres de l'interface avec le métal). Cependant, le comportement ohmique révélé lors des expériences chronoampérométriques montre qu'une éventuelle réaction cathodique de réduction de l'eau ayant lieu à l'interface entre le métal et la CPD (et qui montrerait donc un tout autre comportement électrochimique) est négligeable devant celle ayant lieu sur la surface développée des pores. En conséquence, le comportement ohmique ne peut être expliqué que par un découplage des réactions anodique et cathodique, soit parce que la réaction cathodique d'interface est négligeable par rapport à celle ayant lieu dans le reste des pores, soit parce qu'elle n'a pas lieu (présence d'une couche barrière à l'électrolyte).

Ces deux dernières hypothèses peuvent être discutées plus profondément. La densification du réseau poral à proximité de l'interface métal/CPD pourrait conduire à une diminution de la surface réactive dans cette zone. En effet, sur des objets provenant du site de Glinet [26], les porosités de la CPD ont été évaluées et ont mis en relief l'existence de deux familles de tailles de pores : micrométrique et nanométrique. Cette dernière pourrait être localisée préférentiellement dans la zone la plus interne de la CPD, à quelques micromètres de l'interface métallique. Cette variation de porosité pourrait également être liée à celle de la taille de grain mise en évidence au MET. L'accès de l'eau à l'interface métallique serait ainsi fortement limité. En poussant l'hypothèse à l'extrême, l'obstruction totale des pores pourrait être considérée comme une barrière à la pénétration de l'eau jusqu'au métal.

Nous pourrions également proposer que la présence de pores nanométriques à l'interface entre le métal et la CPD impose la formation d'une structure figée lors de l'immersion de l'échantillon en solution. Cette structure, proche de celle d'un gel, limiterait également l'accès de l'électrolyte vers la surface réactionnelle et provoquerait un passage « lent » des espèces. Cette hypothèse rejoint celle émise par certains auteurs [92] qui évoquent la formation possible d'un gel de formule générale  $\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_n(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-})_m$  par corrosion du fer dans une solution contenant entre  $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de carbonates à 90°C. D'après les auteurs, ce gel serait instable à l'air et se transformerait en hydroxyde de fer amorphe carbonaté.



**Figure V-12 : Schéma de synthèse du processus cathodique**

Si maintenant nous considérons le processus anodique, la Figure V-13 présente un schéma de synthèse de la localisation des zones de précipitation des phases dans la couche. La réaction d'oxydation du fer se produit dans une zone proche de l'interface entre le métal et la CPD. En effet, la source de fer provient du métal. Le fer est donc disponible dans cette zone pour réagir avec les anions hydroxyde et carbonate. En conséquence, les phases formées lors du processus de corrosion précipitent dans la zone interne de la couche (représentée en vert sur la figure), ce qui explique son enrichissement en deutérium. Les observations montrent cependant que ces cations ferreux/ferriques ont pu migrer à quelques micromètres de l'interface, ce qui tendrait à valider la présence de porosités suffisamment ouvertes pour permettre ce phénomène. Ceci n'est cependant pas en contradiction avec les hypothèses précédentes. Au niveau de l'interface métal/CPD, il subsisterait suffisamment de pores pour permettre l'évacuation du fer mais leur surface réactive débouchant sur le métal serait négligeable devant celle de l'ensemble des porosités de la couche. L'évacuation des ions ferreux/ferriques est également compatible avec la présence d'un gel.

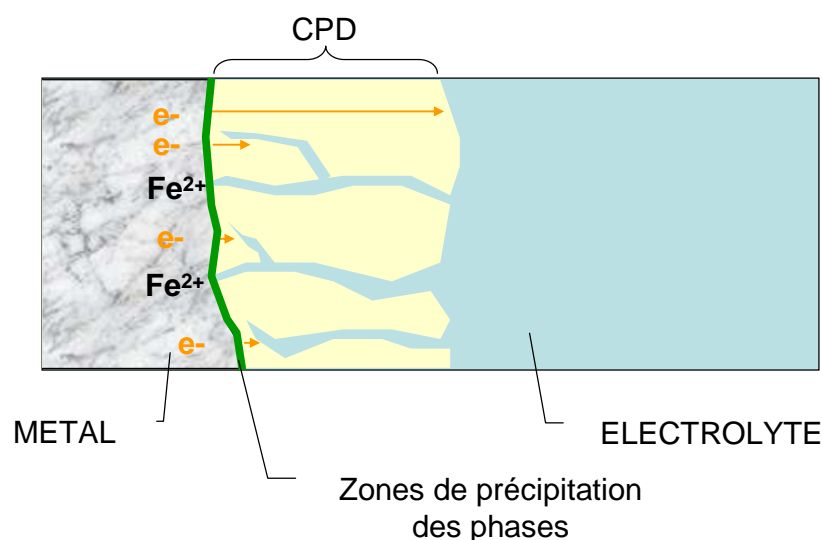


Figure V-13 : Schéma de synthèse des zones de précipitation dans la CPD

Au terme de cette étude, nous avons donc pu proposer un mécanisme de corrosion se produisant sur des couches épaisses de corrosion préexistantes. De plus, la prédominance des phénomènes ayant lieu au sein de la couche par rapport à ceux ayant lieu à l'interface entre le métal et la CPD nous a amené à émettre plusieurs hypothèses qu'il serait intéressant d'approfondir. Dans un premier temps, afin de vérifier si les pores débouchent ou non sur la surface métallique, une étude en porosimétrie mercure couplée à une mesure de conductivité pourrait être proposée sur les objets présentant un comportement cathodique ohmique. D'une part, la distribution des pores pourrait être déterminée sur ce type d'échantillon, et d'autre part, un contact électrique entre le noyau métallique et le mercure permettrait de déterminer si les pores sont connectés à la surface métallique. En outre, il serait intéressant d'étudier l'interface entre le métal et la CPD de façon plus approfondie. Les caractérisations MET sur un échantillon devraient être étendues à un corpus d'objets plus large. L'analyse structurale par diffraction des électrons pourrait également être complétée par une analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons sur des phases de référence et sur des échantillons archéologiques. Concernant la formation du gel, sa présence pourrait être mise en évidence par des analyses de spectroscopie d'absorption des rayons X. En effet, dans la littérature, l'utilisation d'analyses EXAFS a permis de révéler la formation de gel ferrique en tant que précurseur de l'hématite en déterminant les distances entre les atomes de fer dans sa structure [154, 155]. Le même type d'analyses pourrait être envisagée sur la CPD des échantillons archéologiques en solution.

### V.3.5. Bilan : proposition de scénario réactionnel

Au terme de cette étude, un mécanisme de corrosion à très long terme a été proposé. De plus, les observations effectuées sur les objets nous ont permis de formuler des hypothèses sur la formation

des phases. Dans ce paragraphe constituant un bilan de l'étude, nous proposons un scénario réactionnel, depuis l'enfouissement de l'objet jusqu'à sa corrosion sur une durée pluriséculaire.

a) 1<sup>ère</sup> phase : Corrosion du métal nu

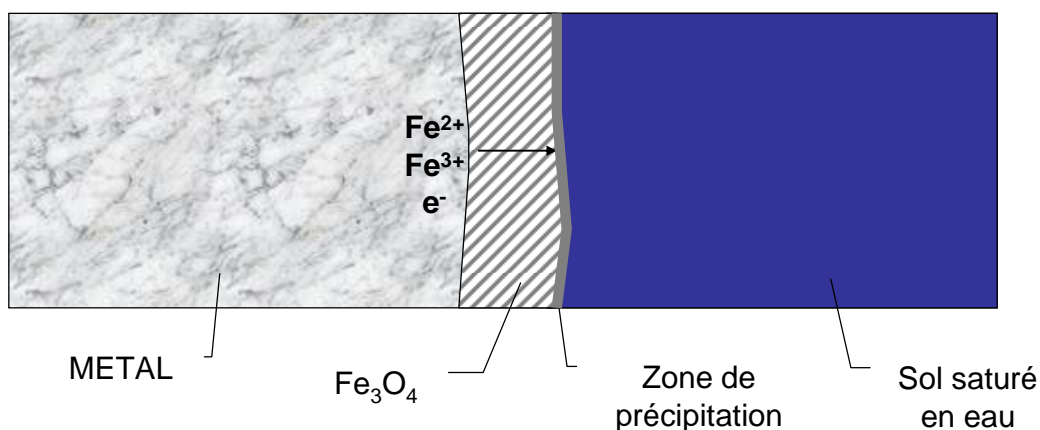
- Formation de magnétite par corrosion aqueuse anoxique

Si nous considérons l'hypothèse selon laquelle la magnétite se forme en milieu aqueux, alors les premiers stades du processus correspondent à des conditions faiblement carbonatées, ou moins réductrices. Dans ce cas, la corrosion du métal peut engendrer la formation d'une couche de magnétite selon le schéma présenté Figure V-14 et selon la réaction (V-9) :



Il est probable que cette couche soit dans un premier temps protectrice, comme cela est explicité dans les études présentant les premiers stades de la corrosion du fer. Dans ce cas, les zones de précipitation des phases néoformées se situent à l'extérieur de cette couche d'oxyde.

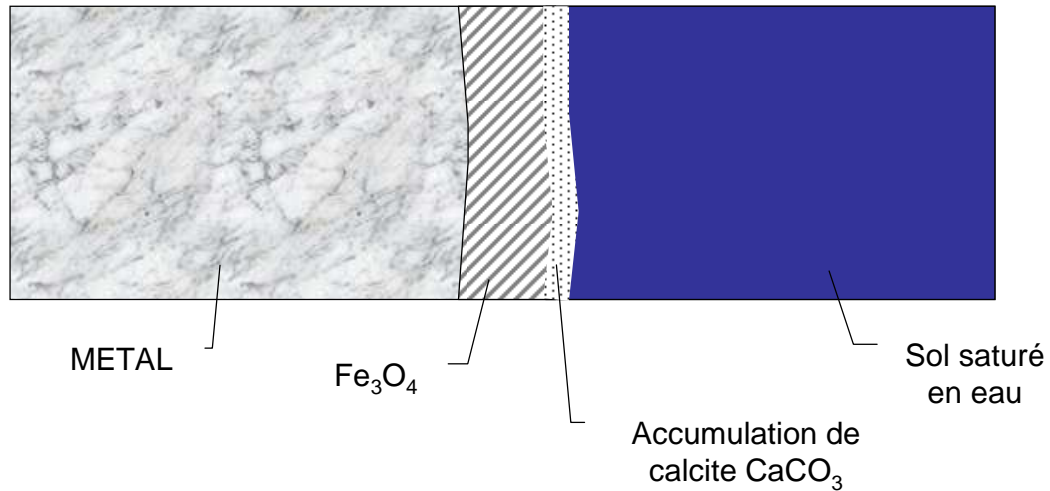
Notons que dans cette hypothèse, le premier stade correspond à une corrosion de type anoxique. Si on considère qu'il se produit d'abord une phase transitoire, durant laquelle le milieu est aéré, les phases pouvant se former sur le matériau ferreux seront des phases contenant du  $Fe^{(III)}$  [24, 26]. Lors du retour du milieu vers des conditions anoxiques, nous pouvons penser que ces phases seront dissoutes.



**Figure V-14 : Premier stade de corrosion, formation de magnétite en milieu anoxique**

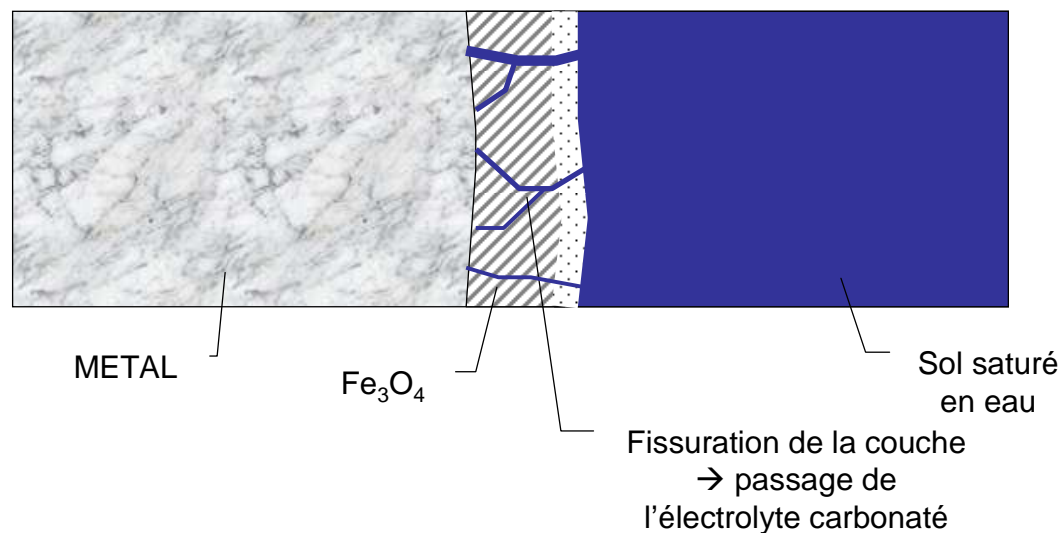
Dans un second temps, la remise à l'équilibre du système après la perturbation engendrée par l'enfouissement de l'objet induit le chargement de l'eau en carbonate et en calcium qui sont des espèces présentes dans les minéraux du sol. Ceci va engendrer la formation d'une couche de calcite

(V-10) en zone externe de la magnétite (Figure V-15). La formation de cette couche peut également être due à une activité bactérienne [156]



**Figure V-15 : Premier stade de corrosion, accumulation de calcite en zone externe de la magnétite**

L'accumulation de calcite en zone externe du liseré de magnétite peut provoquer des contraintes sur cette couche et mener à sa fissuration. L'électrolyte chargé en calcium et en carbonate peut alors accéder au métal (Figure V-16).



**Figure V-16 : Premier stade de corrosion, fissuration du liseré de magnétite**

- Formation de magnétite par oxydation à chaud avant enfouissement

En s'appuyant sur l'hypothèse selon laquelle la magnétite se forme par oxydation à chaud, nous pouvons considérer directement la dernière étape durant laquelle la couche est fissurée (Figure V-16).

- Formation de phases carbonatées

Sur certains objets, le liseré de magnétite en zone externe de la CPD n'a pas été identifié. Dans ce cas, nous pouvons proposer que, dès les premiers stades, les conditions environnementales sont favorables à la formation de produits de corrosion carbonatés. Alors, le processus de corrosion a lieu comme décrit ci-après dans la deuxième phase.

b) 2<sup>ème</sup> phase : Précipitation des phases carbonatées

La présence de carbonate dans l'eau des pores va induire un déplacement de l'équilibre. Selon les équilibres locaux, il pourra se former de la sidérite (V-11), de la chukanovite (V-12) et localement de la magnétite. Dans un premier temps, la corrosion se présente sous forme de festons aux abords des fissures présentes dans le liseré de magnétite (Figure V-17). Par ailleurs, les fissures permettent à une partie du fer aqueux d'être évacué hors de la CPD. La précipitation de ces espèces dans le sol va provoquer la formation du milieu transformé.

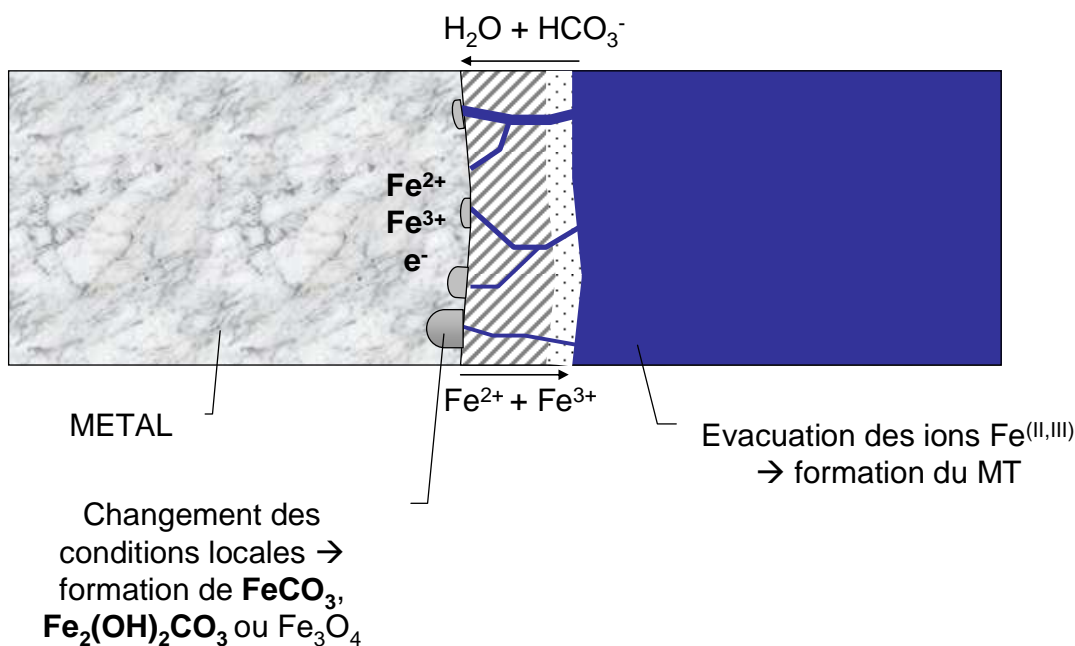
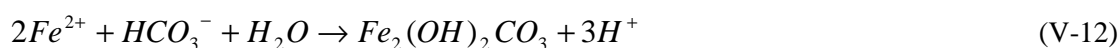


Figure V-17 : Deuxième stade de corrosion, formation des phases carbonatées

Plus le liseré de magnétite est fissuré, plus il devient perméable à l'électrolyte. En conséquence, les festons de corrosion se rejoignent progressivement pour former une couche plus continue sur l'ensemble de l'échantillon (Figure V-18). Dans certaines zones, qui peuvent être moins fissurées, du métal reste connecté à la magnétite, ce qui induira un comportement macroscopique

conducteur (cf. type 1 de faciès de corrosion).

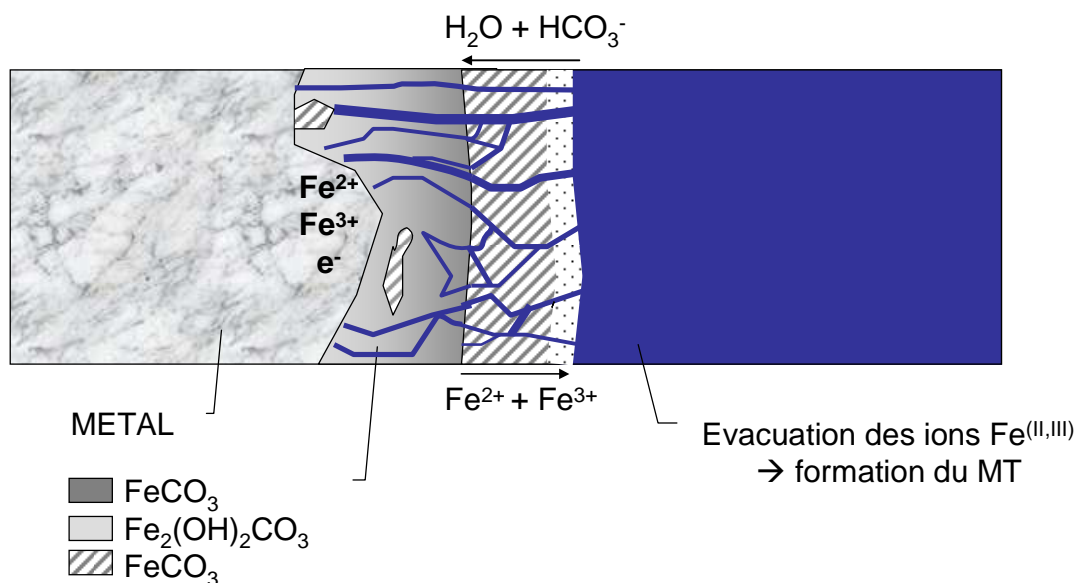


Figure V-18 : Deuxième stade de corrosion, formation d'une couche épaisse de carbonates

c) 3<sup>ème</sup> phase : Corrosion à très long terme

Afin de présenter les différentes hypothèses de mécanismes retenues, nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'interface entre le métal et la CPD (zone encadrée en rouge sur la Figure V-19).

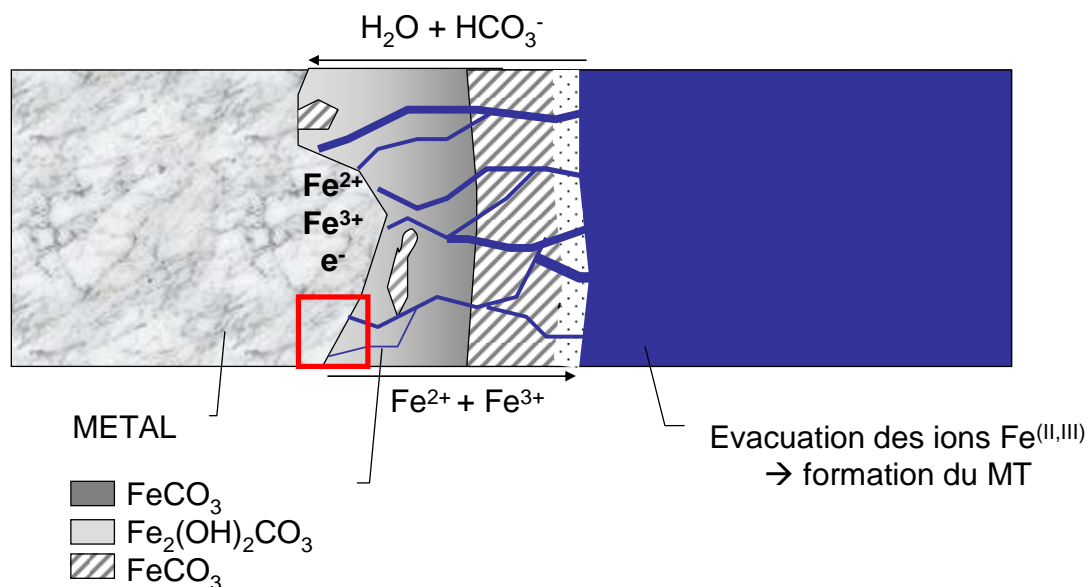


Figure V-19 : Présentation de la zone d'intérêt pour expliquer le mécanisme de corrosion à très long terme

Durant le processus de corrosion à très long terme, les phases formées lors de la corrosion du fer précipitent à l'interface entre le métal et la CPD puisque le fer sous sa forme oxydée est localisé dans cette zone. En parallèle, les électrons peuvent traverser la couche et être consommés à l'intérieur jusqu'en zone externe de celle-ci. Le processus se poursuit alors avec une étape limitante constituée

soit par le transfert des électrons dans les carbonates soit par un processus anodique.

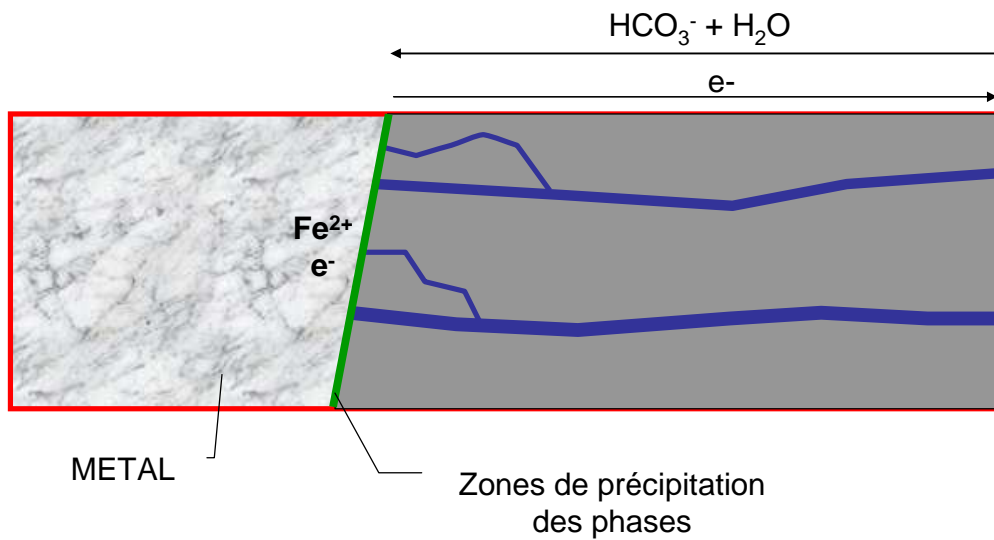


Figure V-20 : Mécanisme de corrosion à très long terme

En conclusion, il a été possible d'identifier dans cette étude, trois types de faciès de corrosion dont la complexité est due à des changements locaux des conditions d'équilibres entre les différentes phases (sidérite, chukanovite et magnétite). A l'aide des équilibres entre phases, un scénario réactionnel a pu être proposé, en accord avec la composition actuelle de l'eau de site. Nous pouvons cependant nous interroger sur l'évolution de la chimie de l'eau sur une période de 400 ans. Cette question pourrait également nous amener à étudier l'influence d'une perturbation des conditions d'enfouissement sur les phases présentes dans une couche épaisse de produits de corrosion.





# Conclusion



## Conclusion

Cette étude, menée afin de préciser les mécanismes multiséculaires de la corrosion anoxique du fer en milieu saturé, s'est articulée autour de deux axes principaux. Dans un premier temps, la caractérisation fine du système de corrosion développé sur des objets provenant du site archéologique de Glinet a été effectuée. Dans une seconde partie, les sites de réaction dans les couches de produits de corrosion formées sur ces objets ont pu être déterminés par une approche couplant mesures électrochimiques et immersions en milieu marqué.

Les objets archéologiques ont été étudiés selon une méthodologie adaptée à des systèmes complexes et hétérogènes. D'abord, l'eau du site d'enfouissement a été caractérisée lors de plusieurs campagnes de prélèvements. Ensuite, une approche à l'aide de méthodes d'analyse physico-chimique adaptées a permis de caractériser à l'échelle microscopique les phases présentes dans le faciès de corrosion. Ces méthodes ont également conduit à observer l'interface entre le métal et la Couche de Produits Denses (CPD) à l'échelle du nanomètre. Enfin, le comportement macroscopique électronique de la couche de produits de corrosion a été identifié.

La caractérisation du milieu d'enfouissement a montré que le site de Glinet est anoxique et saturé en une eau de type calco-carbonique. Le Milieu Transformé (MT), présent localement autour de la CPD est constitué de deux zones. Au contact de la couche, un liseré de calcite entoure l'échantillon. En zone externe du MT, des marqueurs du sol sont présents, tels que des grains de quartz ou de calcite, ainsi qu'une concentration élevée en fer (allant localement jusqu'à 40%<sub>mas</sub>). La couche de produits de corrosion présente une épaisseur moyenne de 118 micromètres sur l'ensemble des objets du corpus. Les différents faciès identifiés dans le système de corrosion contiennent les mêmes phases cristallines, principalement des carbonates de fer, mais leur agencement au sein de la couche diffère et modifie donc les propriétés de conduction des électrons. Trois types de faciès de corrosion ont ainsi pu être identifiés et reliés à des mesures de résistivité du système. Dans le faciès de type 1, la CPD est essentiellement constituée de sidérite et localement, vers l'interface métallique, d'hydroxycarbonate de fer. En outre, un liseré externe de magnétite d'épaisseur comprise entre 10 et 30 micromètres a été identifié en zone externe de la couche. Ce liseré est localement en contact avec le métal, ce qui provoque un court-circuit lors de la mesure de la résistivité du système. Le faciès de corrosion de type 2 contient également une matrice de produits de corrosion essentiellement constituée de sidérite et de quelques zones d'hydroxycarbonate de fer vers l'interface métallique. Sur ces faciès, la magnétite est présente sous forme de nodules dont certains sont connectés au métal, dans la matrice de produits de corrosion carbonatés. Les objets présentant ce type de faciès ont une résistivité intermédiaire, de l'ordre de quelques milliers d'ohms. Deux hypothèses ont été émises pour expliquer ce comportement:

d'une part, le réseau de nodules de magnétite peut permettre le transport des électrons, et d'autre part, la sidérite formée dans la CPD peut être faiblement conductrice. Le faciès de corrosion de type 3 présente de la sidérite dans sa partie la plus interne ainsi que de la magnétite non connectée au métal en zone externe. En outre, un liseré de calcite entoure la totalité de la surface de l'échantillon, ce qui rend le système de corrosion fortement résistif. A l'échelle nanométrique, sur un échantillon dont la CPD correspond au faciès de corrosion de type 1, une étude de l'interface métallique a été effectuée en microscopie électronique en transmission. Elle a révélé la présence d'une couche de sidérite d'environ 20 nanomètres d'épaisseur, dont la texture correspond à des grains plus fins que celle du reste de la couche de produits de corrosion.

Les études concernant les propriétés du système de corrosion se sont fondées sur une analyse électrochimique du comportement de la couche et l'utilisation de marqueurs de réaction. D'une part, une étude électrochimique des objets présentant le faciès de type 2 montre que l'étape limitante de la réaction cathodique est liée au flux des électrons vers la surface réactive. Par ailleurs, des expériences de réduction de sels de cuivre dans les couches de corrosion archéologiques ont permis d'identifier que les zones de consommation des électrons pour ces faciès sont localisées dans l'ensemble de la couche : de la zone externe jusqu'à au moins 5 micromètres de l'interface avec le métal. Concernant les zones de précipitation des phases formées lors des processus de corrosion, elles ont pu être déterminées par une remise en corrosion des objets archéologiques en solution anoxique calco-carbonique deutérée. La présence de deutérium dans le noyau métallique a permis de révéler que la réaction de réduction de l'eau avait eu lieu lors de l'expérimentation. De plus, après 24 semaines de remise en corrosion, un enrichissement en deutérium lié à la précipitation de produits de corrosion dans la CPD, a été identifié dans la zone la plus interne de la couche, proche de l'interface métallique.

Au vu de ces résultats, la discussion a porté sur l'évaluation de la vitesse de corrosion, la stabilité des phases et les propositions de mécanismes de corrosion. Sur les objets archéologiques étudiés corrodés pendant 400 ans, la vitesse de corrosion maximale estimée est de  $0,3 \mu\text{m/an}$ . Cette valeur est inférieure à celles proposées dans la littérature sur des objets corrodés pendant des durées « courtes » (au plus quelques années) en milieu anoxique. Il semblerait donc que la présence d'une couche épaisse de produits de corrosion joue un rôle sur la vitesse de corrosion. La caractérisation du milieu d'enfouissement a permis de modéliser thermodynamiquement les équilibres entre la chimie de l'eau et les phases précipitées. Les résultats sont en accord avec les données expérimentales sur les objets. L'hétérogénéité des phases dans les produits de corrosion a été imputée à des variations locales dans des domaines de prédominance situés à des conditions limites de potentiel et de pH, entre les phases de sidérite, d'hydroxycarbonate de fer et de magnétite. Par ailleurs, la présence du liseré de magnétite en zone externe de la couche a été discutée. Au terme de cette étude, bien que l'origine de sa formation n'ait pas été identifiée, il a été établi que ce liseré se forme lors des premières étapes de

l'oxydation du métal. Les expérimentations de remise en corrosion en milieu marqué couplées aux analyses électrochimiques ont permis de proposer un mécanisme de corrosion cohérent avec les données expérimentales et faisant intervenir un découplage des réactions cathodique et anodique. Lors de la réaction cathodique, les électrons sont susceptibles d'être consommés partout dans la couche. Cependant, ce processus a lieu majoritairement au niveau de l'importante surface développée des pores de la CPD. En conséquence, les propriétés de conduction électronique de cette dernière imposent un comportement cathodique ohmique. Dans cette hypothèse, il est considéré que le processus ayant lieu à l'interface métal/CPD est négligeable devant celui ayant lieu sur la surface développée des pores. Pour justifier ce comportement, nous pouvons proposer que les pores de l'interface entre le métal et la CPD puissent être partiellement obstrués. A cette interface, il pourrait également exister une couche nanométrique peu poreuse et limitant le passage de l'électrolyte. Nous pourrions enfin proposer la formation d'une structure figée proche d'un gel, limitant l'accès de l'eau vers la surface métallique, lors de l'immersion de l'échantillon. Dans le bilan de cette étude, un scénario réactionnel a pu être proposé, des premiers stades de l'enfouissement de l'objet à un processus de corrosion à très long terme.

Afin de tester les hypothèses émises, les perspectives sont multiples. Les études menées ont présenté une première approche vers la mesure de la résistivité d'un système formé pendant de longues durées d'enfouissement. Afin de compléter ces analyses, il semble intéressant d'étudier chaque phase de manière isolée. Plus spécifiquement, les objets présentant le faciès de type 2 de corrosion ont montré un comportement résistif intermédiaire, ainsi qu'un comportement électrochimique atypique. Pour déterminer notamment si ceux-ci sont induits par la présence des carbonates de fer, il serait intéressant d'isoler ces phases et de leur faire subir le même type d'analyse que celles effectuées sur l'ensemble du système. De manière parallèle, la mesure de la conductivité locale de la couche sera riche en informations. En outre, des hypothèses ont été émises concernant l'étape limitante du processus cathodique. Afin d'approfondir les études effectuées, la caractérisation de l'interface entre le métal et la couche de produits denses en microscopie électronique en transmission pourrait être étendue à un plus large corpus d'objets. De plus, les zones réactives étant liées à l'accès à l'eau dans la couche, il serait pertinent d'effectuer une étude poussée du réseau poral. Pour cela, une analyse de porosimétrie mercure couplée à une mesure de conductivité permettrait de définir la distribution des pores dans la CPD tout en étudiant si ceux-ci sont connectés au noyau métallique. Par ailleurs, la présence de deutérium dans le noyau métallique soulève la question de la possibilité de fragilisation par l'hydrogène, voie qu'il serait également pertinent d'explorer.

Ce travail a permis de faire avancer les recherches sur les mécanismes de corrosion des alliages ferreux en milieu anoxique. L'utilisation d'objets archéologiques a amené à identifier les processus ayant lieu sur des couches épaisses de produits de corrosion déjà formées. Ces dernières

semblent notamment jouer un rôle sur la vitesse de corrosion. Il est donc probable que l'étape limitante du processus réactionnel soit influencée par l'épaisseur de la couche. De plus, les propriétés électrochimiques et électroniques atypiques du système de corrosion n'auraient pu être révélées sur une couche fine de produits de corrosion formée lors d'expérimentation en laboratoire. Ainsi, l'étude des analogues archéologiques dans le contexte de la corrosion anoxique à très long terme des matériaux ferreux prend tout son sens. L'ensemble des données obtenues dans le cadre de ce travail devra être intégré dans les modélisations du comportement des matériaux ferreux enfouis, comme cela a été le cas pour les études réalisées dans les sols en milieu aéré, en milieu atmosphérique ainsi que dans les liants hydrauliques. L'utilisation d'analogues de corrosion apparaît alors comme étant une approche indispensable et éminemment complémentaire des simulations en laboratoire réalisées sur des temps courts, pour la prévision à très long terme de la corrosion des alliages ferreux

# **Bibliographie**





## Bibliographie

1. Miller, B. and N. Chapman, Postcards from the past : archaeological and industrial analogs for deep repository materials. *Radwaste Magazine*, 1995: p. 32-42.
2. Pons, E., Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques. 2002, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 239.
3. Neff, D., Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 360.
4. Matthiesen, H., et al. Monitoring methods in mires and meadows: five years of studies at Nydam mose, Denmark. in *Preserving Archaeological Sites In Situ (PARIS2)*. 2001. London.
5. Matthiesen, H., et al., Environmental monitoring at a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: Methodology and results from undisturbed conditions. *Journal of Wetland Archaeology*, 2004. 4: p. 55-74.
6. MacLeod, I.D., The application of corrosion science to the management of maritime archaeological sites, in *Marine Archaeology: the global perspectives*, S. Prakashan, Editor. 1995: Dehli. p. 411 - 425.
7. Fell, V. and J. Williams. Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton in Metal04. 2004. Canberra, Australia.
8. Matthiesen, H., L.R. Hilbert, and D.J. Gregory, The occurrence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment. *Studies in conservation*, 2003. 48(3): p. 183-194.
9. Fell, V., Fiskerton: Scientific analysis of corrosion layers on archaeological iron artefacts and from experimental iron samples buried for up to 18 months, i.r. English Heritage Center for Archaeology, Editor. 2005.
10. Fell, V. and M. Ward. Iron sulphides : Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. in *Metal 98 conference on metals conservation*. 1998. Draguignan-Figanières, France: James and James.
11. Fell, V. and J. Williams, Fiskerton, Lincolnshire: Analysis of the modern iron analogue samples buried for 30 months, in *Archaeological conservation report*, E. Heritage, Editor. 2007. p. 25.
12. ANDRA, Dossier 2005: les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, résultats et perspectives, ed. C.I. Rapports. 2005. 1 - 40.
13. Feron, D. and D.D. Macdonald, eds. Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems. EFC Series, ed. EFC. Vol. 36. 2001, Maney: London. 515.
14. Franco, M.d., J.-M. Gras, and J.-P. Moncouyoux, Les matériaux et le stockage des déchets nucléaires. RGN, 1996. 3: p. 27-33.
15. ANDRA, Référentiel Matériaux Tome 4 La corrosion des matériaux métalliques. 2001, ANDRA.
16. Crusset, D., F. Plas, and G. Santarini, Containers and overpacks for high-level radioactive waste in deep geological disposal conditions: French corrosion programme, in *Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*, Proceedings of an international workshop, D. Féron and D. Macdonald, Editors. 2002, EFC: Cadarache, France. p. 18 - 35.
17. Feron, D., et al., eds. Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems. Science and Technology Series, ed. ANDRA. 2004, ANDRA: Chatenay-Malabry. 201.
18. King, F., Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus clay, N.T. report, Editor. 2008.
19. Wersin, P., et al., Redox conditions in the near field of a repository for SF/HLW and ILW in Opalinus clay, in *NAGRA Technical report*. 2003.
20. ANDRA, Référentiel Matériaux Tome 2 Les matériaux argileux. 2001.
21. David, D., Matériaux : analogues archéologiques et corrosion. Collection science et techniques, ed. ANDRA. 2002, Paris: BIO Intelligence Service. 75.

22. Yoshikawa, H. and T. Matsui, A sampling method and data evolution of archaeological samples to support long-term corrosion prediction. *Corrosion - NACE International*, 2009. 65: p. 227 - 237.
23. Dillmann, P. and P. Fluzin, Analyse des matériaux et histoire de la sidérurgie Apport de la métallographie et de l'analyse à l'étude de l'élaboration et de l'utilisation des fers anciens. *Techne*, 2003. 18: p. 20-26.
24. Neff, D., et al., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 2005. 47: p. 515-535.
25. Vega, E., P. Dillmann, and P. Fluzin, Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne. *La revue d'Archéométrie*, 2002. 26: p. 197-208.
26. Vega, E., Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.
27. Heuer, J.K. and J.F. Stubbins, An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. *Corrosion Science*, 1999. 41: p. 1231-1243.
28. Chivot, J., Thermodynamique des produits de corrosion: fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température ed. ANDRA. 2004. 141 p.
29. Pourbaix, M., Leçons en corrosion électrochimiques. 2<sup>de</sup> édition ed. 1975, Bruxelles: CEBELCOR. 377.
30. Cornell, R. and U. Schwertmann, The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 664.
31. Greenwood, N.N., Ionic crystals lattice defects and nonstoichiometry, ed. Butterworths. 1968, London.
32. Bénard, J., Oxydation des métaux, ed. Gauthier-Villars. Vol. Tome I. 1962, Paris.
33. Misawa, T., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion science*, 1974. 14: p. 131-149.
34. Stratmann, M. and K. Hoffmann, In Situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers. *Corrosion Science*, 1989. 29(11-12): p. 1329-1352.
35. Refait, P., et al., The anodic species competition in iron aqueous corrosion : role of various green rust compounds. *Corrosion science*, 1997. 39(9): p. 1699-1710.
36. Refait, P., M. Abdelmoula, and J.-M.R. Génin, Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science*, 1998. 40(9): p. 1547-1560.
37. Génin, J.M., et al., Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution. *Applied Geochemistry*, 2001. 16: p. 559-570.
38. Refait, P., et al., Formation of 'ferric green rust' and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II-III) hydroxichloride green rust. *Corrosion science*, 2003. 45: p. 2435-2449.
39. Antony, H., et al., Study of lepidocrocite electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25°C. *Electrochimica Acta*, 2005. 51(4): p. 745-753.
40. Lair, V., et al., Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron. *Corrosion Science*, 2006. 48: p. 2050-2063.
41. Génin, J.-M.R., et al., Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)<sub>2</sub>, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh-pH Pourbaix diagrams. *Comptes Rendus Geosciences*, 2006. 338(6-7): p. 433-446.
42. Lanarde, L., et al., In-situ Raman spectroscopy study of iron and carbon steel corrosion in mineral water, in *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, P.M.a.V. Maurice, Editor. 2006. p. 597 - 602.
43. Hu, G. and C. Xu, Properties of surface film on X70 pipeline steel in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> environment. *Chinese Journal of Chemical engineering*, 2005. 13(2): p. 254 - 258.
44. BRGM. Atlas minéralogique. 1997.
45. Crolet, J.-L., N. Thevenot, and S. Nesic, Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers. *Corrosion- NACE international*, 1998. 54(3): p. 194-203.

46. Schmitt, G., M. Mueller, and M. Papenfuss, Understanding localized CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel from physical properties of iron carbonate scales. Corrosion 99 NACE International, Houston, 1999: p. Paper 38.
47. Erdös, E. and H. Altorfer, Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl. Werkstoffe und Korrosion, 1976. 27: p. 302-312.
48. Dong, J., T. Nishimura, and T. Kodama. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) Solutions. in Proceedings of the Japan Conference on Materials and Environments. 2001.
49. Caldeira, C.L., et al., Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. International Journal of Mineral Processing, 2003. 72(1-4): p. 373-386.
50. Taniguchi, N., et al., Corrosion behaviour of carbon steel in contact with bentonite under anaerobic condition, in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems. Proceedings 2nd International Workshop, September 2004. 2004, European Federation of Corrosion and ANDRA: Nice.
51. Rémazeilles, C. and P. Refait, Fe(II) hydroxycarbonate Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy Polyhedron, 2009. 28(4): p. 749 - 756.
52. Pekov, I.V., et al., Chukanovite, Fe-2(CO<sub>3</sub>)(OH)(2), a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. European Journal of Mineralogy 2007. 19(2): p. 891-898.
53. Ona-Nguema, G., et al., Arsenite sequestration at the surface of nano-Fe(OH)<sub>2</sub>, ferrous-carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by Shewanella putrefaciens. Geochimica and cosmochimica acta, 2009. 73(5): p. 1359 - 1381.
54. Kukkadapu, R., et al., Ferrous hydroxy carbonate is a stable transformation product of biogenic magnetite. AMERICAN MINERALOGIST, 2005 90(2-3): p. 510-515
55. Descostes, M., C. Beaucaire, and P. Vitorge, Pyrite (FeS<sub>2</sub>) oxidation as a function of pH: A multitechnique approach. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. 70(18): p. A138.
56. Ignatiadis, I. and M. Amalhay, Experimental study of corrosion of two stainless steels during the oxidative bacterial dissolution of pyrite using mass loss and electrochemical techniques International Journal of mineral processing, 2001. 62(1 - 4): p. 199 - 215.
57. Bourdoiseau, J.A., et al., Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. Corrosion Science, 2008. 50(11): p. 3247-3255.
58. Novakova, A., et al., A Mössbauer spectroscopy study of the corrosion products formed at an iron surface in soil. Corrosion science, 1997. 39(9): p. 1585-1594.
59. Pascal, P., Nouveau traité de chimie minérale. Vol. Tome 17, premier fascicule. 1967, Paris: Masson. 938.
60. Senkevich, J.J., D.A. Jones, and I. Chatterjee, Measuring the growth of oxide films on low carbon steel at 500°C by impedance spectroscopy. Corrosion Science, 2000. 42(6): p. 532 - 535.
61. Memet, J.-B., et al., Electrochemical impedance spectroscopy of a free-standing oxide film. Electrochim. Acta, 2002. 47: p. 1043-1053.
62. Gartstein, E. and T.O. Mason, Reanalysis of Wustite Electrical Properties. Journal of the American Ceramic Society 1981. 65(2): p. 24 - 26.
63. Pearce, C.I., R.A.D. Patrick, and D. Vaughan, Electrical and magnetic properties of Sulfides. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006. 61: p. 127 - 180.
64. Meng, L., Y.H. Liu, and L. Tian, Structural, optical and electrical properties of polycrystalline pyrite (FeS<sub>2</sub>) films obtained by thermal sulfuration of iron films. Journal of crystal growth, 2003. 253: p. p. 530 -538.
65. Bertholon, R., La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation, in Archéologie. 2000, Paris I: Paris. p. 419.
66. Pons, E., et al., Corrosion à long terme du fer dans les sols argileux : étude physico-chimique et électrochimique de vestiges de 1914-1818. Revue de métallurgie, 2003. 100(2).
67. Robbiola, L., Caractérisation de l'altération des bronzes archéologiques enfouis à partir d'un corpus d'objets de l'âge du bronze, Mécanismes de corrosion, in Thèse de doctorat de l'université Paris 6. 1990.
68. Pons, E., et al., Approche de la corrosion d'analogues archéologiques ferreux par spectroscopie Raman et méthodes électrochimiques. Techne, 2003. 18: p. 94-100.

69. Neff, D., M. Descostes, and P. Dillmann, Mécanismes de corrosion à long terme des aciers non alliés - Apport des calculs de solubilité des produits de corrosion du fer à l'étude des analogues archéologiques. 2004, CEA: Saclay. p. 157.
70. Vega, E., et al., Species transport in the corrosion products of ferrous archaeological analogues: contribution to the modelling of long-term iron corrosion mechanisms, in Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long term behaviour, P. Dillmann, et al., Editors. 2007, Woodhead Publishing: Cambridge. p. 92-108.
71. Neff, D., et al., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. Corrosion Science, 2006. 48: p. 2947-2970.
72. Reguer, S., et al., Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by  $\mu$ XRD and  $\mu$ XANES. Nuclear Instruments and Methods B, 2005. 240: p. 500-504.
73. Descostes, M., Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : mécanisme d'oxydation de la pyrite. 2001, Université Paris VII: Paris. p. 308.
74. Soerensen, B. and D. Gregory. In situ preservation of artifacts in Nydam Mose. in Metal 98 conference on metals conservation. 1998. Draguignan-Figanières, France: James and James.
75. Neff, D., P. Dillmann, and G. Beranger. An analytical study of corrosion products formed on buried ferrous artefacts. in Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.
76. Reguer, S., Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation. 2005, université Paris sud, XI. p. 330.
77. Reguer, S., P. Dillmann, and P. Lagarde. Studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts. Contribution of the local and structural characterisation. in Eurocorr 2004. 2004. Nice.
78. Matthiesen, H., et al. Long term corrosion of iron at the waterlogged site Nydam in Denmark: studies of environment, archaeological artefacts, and modern analogues. in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems. 2004. Nice.
79. Bockris, J.O.M., et al., The mechanism of the passivation of iron in neutral solutions: An ellipsometric and coulometric investigation. Electrochimica Acta, 1971. 16(11): p. 1859 - 1894.
80. Burstein, G.T. and D.H. Davies, The effects of anions on the behaviour of scratched iron electrodes in aqueous solutions. Corrosion Science, 1980. 20: p. 1143 - 1155.
81. Smart, N.R., D.J. Blackwood, and L. Werme, Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: Part 1 - Electrochemical aspects. Corrosion - NACE International, 2002. 58(7): p. 547 - 559.
82. Davenport, A.J., et al., Atomic structure of the passive oxide film formed on iron. Physical Review Letters, 1997. 79(21): p. 4282-4285.
83. Marsh, G.P. and K.J. Taylor, An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal. Corrosion Science, 1988. 28: p. 289 - 320.
84. Bataillon, C., C. Musy, and M. Roy, Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié. J. Phys IV France, 2001(11): p. 267-274.
85. Benzakour, J. and A. Derja, Characterisation of the passive film on iron in phosphate medium by voltammetry and XPS measurements. Journal of electroanalytical chemistry, 1997. 437: p. 119 - 124.
86. Linnenbom, V.J., The Reaction between Iron and Water in the Absence of Oxygen. Journal of the Electrochemical society, 1958. 105(6): p. 322 - 324.
87. Davies, D.H. and G.T. Burstein, The effects of bicarbonate on the corrosion and passivation of iron. Corrosion - NACE International, 1980. 36(8): p. 416 - 422.
88. Valentini, C.R., et al., The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0-75°C temperature range. Corrosion Science, 1985. 25(11): p. 985 - 993.
89. Videm, K. and A. Dugstad, Corrosion of carbon steel in an aqueous carbon dioxide environment. I: Solution effects. Materials performance, 1989. 28(3): p. 63 - 67.

90. Simpson L. J. and Melendres C. A., Surface-enhanced Raman spectroelectrochemical studies of corrosion films on iron in aqueous carbonate solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996. 143(7): p. 2146-2152.
91. Lee, C.T., et al., The influence of groundwater anions on the impedance behaviour of carbon steel corroding under anoxic conditions *Electrochimica Acta*, 2006. 51(8 - 9): p. 1558 - 1568.
92. Savoye, S., et al., Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/ carbonate-containing solutions at 90°C. *Corrosion Science*, 2001. 43: p. 2049 -2064.
93. Papillon, F., M. Jullien, and C. Bataillon. Carbon steel in compacted clay : two long term tests for corrosion prediction. in *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.
94. Schlegel, M.L., et al., Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated high-temperature iron-clay interface: A microscopic scale study. *Applied Geochemistry*, 2008. 23: p. 2619 - 2633.
95. Feron, D., R. Gubner, and D. Thierry, Biocorrosion : Méthodes et essais électrochimiques = Biocorrosion : Methods and electrochemical tests. *Matériaux et techniques*, 2002. 90(9 - 10): p. 13 - 22.
96. Lee, W., et al., Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. *Biofouling*, 1995. 8(3): p. 165 - 194.
97. Javaherdashti, R., et al., Microbiologically assisted stress corrosion cracking of carbon steel in mixed and pure cultures of sulfate reducing bacteria. *International biodeterioration & biodegradation*, 2006. 58(1): p. 27 - 35.
98. Xu, C., et al., Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 443(1 - 2): p. 235 - 241.
99. Mehanna, M., Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers :Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*, in *Génie des Procédés et de l'environnement*. 2009, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse. p. 208.
100. Carlson, L., et al., Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Physics and chemistry of earth*, 2007. 32: p. 334 - 345.
101. Smart, N.R., et al., Further studies of the anaerobic corrosion of steel in bentonite. *Materials Research Society proceedings*, 2006. 932: p. 813 - 820.
102. Gaudin, A., et al., Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interactions with steels. *Applied Clay Science*, 2009. 43: p. 196 - 207.
103. de Combarieu, G., P. Barboux, and Y. Minet, Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2007. 32(1-7): p. 346-358.
104. Ishidera, T., et al., Investigation of montmorillonite alteration and form of iron corrosion products in compacted bentonite in contact with carbon steel for ten years. *Physics and chemistry of earth*, 2008. 33: p. 269 - 275.
105. Neff, D., et al., Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004. 35: p. 739-745.
106. Gould, A.J. and U.R. Evans, *Journal of iron and steel institute*, 1947. 155: p. 195.
107. Jelinek, J. and P. Neufeld, Kinetics of hydrogen formation from mild steel in water under anaerobic conditions. *Corrosion - NACE International*, 1982. 38(2): p. 98 - 103.
108. Smart, N.R., D.J. Blackwood, and L.O. Werme, The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters, S.T. report, Editor. 2001.
109. Seo, M., et al., in 10th international conference on metallic corrosion. p. 481.
110. Smart, N.R., D.J. Blackwood, and L.O. Werme, Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: Part 2 - gas generation. *Corrosion - NACE International*, 2002. 58: p. 547 - 559.
111. Foct, F. and J.-M. Gras. Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal. in *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.

112. Bracke, G., W. Muller, and K. Kugel, Derivation of gas generation rates for the Morsleben radioactive waste repository (ERAM), in International Conference on Radioactive Waste Disposal. 2004: Berlin, Germany. p. 322-328.
113. Peat, R., et al., Investigation of Eh, pH and corrosion potential of steel in anoxic groundwater, S.T. report, Editor. 2001.
114. Platts, N., D. Blackwood, and C.C.C. Naish, Anaerobic oxidation of carbon steel groundwaters: A review of the relevant literature, S.R. report, Editor. 1994.
115. LANDOLT, D., *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux*, ed. U.d. Lausanne. 1993, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes. 552.
116. Banas, J., et al., Effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water. *Electrochimica Acta*, 2007. 52: p. 5704 - 5714.
117. Arribet-Deroin, D., *Fondre le fer en gueuses au XVI<sup>e</sup> siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie)*. in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.
118. Barralis, J. and G. Maeder, *Précis de métallurgie*. 6<sup>ème</sup> édition ed. 1993, Paris: AFNOR/Nathan. 185.
119. Pokorny, J. and A. Pokorny, *Métallographie. Techniques de l'Ingénieur*, 1994. M 90 - volume MB: p. 1-52.
120. Stewart, J.W., J.A. Charles, and E.R. Wallach, Iron-Phosphorus-Carbon system part II - Metallography behaviour of Oberhoffer's reagent. *Materials science and technology*, 2001. 16: p. 283-290.
121. Hubert and Krause, *Instruction Manual Fibox 3 LCD v3*, PreSens, Editor. 2006: Regensburg.
122. Eberhart, J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. 1989: DUNOD. 614.
123. de Faria, D.L.A., S.V. Silva, and M.T.d. Oliveira, Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997. 28: p. 873-878.
124. Réguer, S., et al., Deterioration of iron archaeological artefacts:  $\mu$ Raman investigation on chlorinated phases. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007. 38: p. 389-397.
125. Bernard, M.C., et al., Analysis of corrosion products beneath an epoxy-amine varnish film. *Progress in Organic coatings*, 2002. 45: p. 399-404.
126. Gabrielli, C., et al., In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000. 31: p. 497-501.
127. Saheb, M., et al., Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*, 2008. 379(1-3): p. 118-123.
128. Saheb, M., et al., Corrosion of archaeological ferrous artefacts in anoxic soils: Study of chukanovite deuterium tracing to assess long term mechanisms. *Journal of Raman Spectroscopy*, Submitted.
129. Hammersley, A.P., *FIT2D Reference Manual*. ESRF International report No EXP/AH/93-02, 1993.
130. Pan, Y., et al., Electron beam damage studies of synthetic 6-line ferrihydrite and ferritin molecule cores within a human liver biopsy. *Micron*, 2006. 37(5): p. 403 - 411.
131. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.* 1999. 99–4259.
132. Preis, W. and H. Gamsjäger, Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XVI. Thermodynamic properties of malachite and azurite--predominance diagrams for the system Cu 2 + - H<sub>2</sub> O- CO<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002. 34(5): p. 631-650.
133. Phrommavanh, V., et al., Influence of bacteria on uranium migration in a calcareous peatland. *. Applied Geochemistry*, 2009. Submitted.
134. Bedioui, F., *Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale. Techniques de l'Ingénieur*. P2(126): p. 1-21.
135. Revel, G. and J.-P. Duraud, *La microsonde nucléaire. Techniques de l'ingénieur*, 1997. PA(P2563): p. 1-17.
136. Khodja, H., et al., The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2001. 181: p. 83-86.

137. Trouslard, P. and P. Trocellier, Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires: applications, ed. T.d. l'ingénieur. Vol. P2560. 2002. 1 - 31.
138. Revel, G. and P. Berger, Microsonde nucléaire: principe et appareillage. Techniques de l'ingénieur. Vol. P2563. 2005.
139. Mayer, M., SIMNRA User's Guide, R.I. 9/113, Editor. 1997, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik: Garching, Germany.
140. Legrand, L., et al., Electrochemical formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust : characterisation and morphology. *Electrochimica Acta*, 2001. 46: p. 1815-1822.
141. Neff, D., et al., Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long term atmospheric corrosion mechanisms study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006. 37: p. 1228-1237.
142. Rémaizeilles, C., et al., Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science*, in Press.
143. Caprani, A. and P. Morel, Interactions de la réduction du proton solvaté et de l'oxygène dissous, sur une électrode de fer en solution sulfurique. *Journal of applied electrochemistry*, 1977. 7: p. 65 - 76.
144. Bertholon, R., Proposition d'une méthode de description de la corrosion adaptée aux objets métalliques archéologiques : schéma général de la méthode. 2002.
145. Raman, R.K.S., Characterisation of rolled-in, fragmented and red scale formation during secondary processing of steels. *Engineering Failure Analysis*, 2006. 13: p. 1004 - 1050.
146. Cook, D.C., Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. *Corrosion Science*, 2005. 47: p. 2550-2570.
147. Feast, N.A., et al., Controls on stable isotope profiles in the Chalk aquifer of north-east Norfolk, UK, with special reference to dissolved sulphate *Applied Geochemistry*, 1996. 12(6): p. 803 - 812.
148. Hao, O.J., et al., Sulfate-reducing bacteria *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1996. 26(2): p. 155 - 187.
149. Scott, D.A. and G. Eggert, *Iron and steel in art: corrosion, colorants, conservation*, ed. A.p. Ltd. 2009, London. 196.
150. Melchers, Modelling immersion corrosion next term of structural steels in natural fresh and brackish waters. *Corrosion Science*, 2006.
151. Kuang, F., et al., Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel. *Electrochimica Acta*, 2007. 52(20): p. 6084 - 6088.
152. İlhan-Sungur, E., N. Cansever, and A. Cotuk, Microbial corrosion of galvanized steel by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio* sp.) *Corrosion Science*, 2007. 49(3): p. 1097 - 1109.
153. Rémaizeilles, C., et al. Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron from the XVIth century. in *Eurocorr 2009*, 6th - 10th September 2009. 2009. Nice.
154. Combes, J.M., et al., Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1989. 53: p. 583-594.
155. Combes, J.M., A. Manceau, and G. Calas, Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochimica and cosmochimica acta*, 1990. 54: p. 1083 - 1091.
156. Boquet, E., A. Boronat, and A. Ramos-Cormenzana, Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon. *Nature*, 1973. 246(21 - 28): p. 527 - 529.





# **Annexes**



## **Annexe 1: Article soumis à Applied Geochemistry**

### **Iron corrosion in anoxic media: confrontation between ferrous archaeological artefacts and geochemical modelling**

M. Saheb<sup>1,2</sup>, M. Descostes<sup>3,4#</sup>, D. Neff<sup>1</sup>, H. Matthiesen<sup>5</sup>, A. Michelin<sup>1,6</sup>, P. Dillmann<sup>1,7</sup>

<sup>1</sup>SIS2M, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>2</sup>ANDRA, 92298 Chatenay Malabry Cedex, France

<sup>3</sup>CEA, DEN/DANS/DPC/SECR/Laboratory of Radionuclides Migration Measurements and Modelling, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>4</sup>UMR 8587 CEA – Université d'Evry – CNRS, France

<sup>5</sup>National Museum of Denmark

CEA / LCLT/Laboratoire d'Etudes du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement, CEA Marcoule, France

<sup>7</sup>Institut de recherche sur les Archéomatériaux, UMR 5060 CNRS, France

#### **ABSTRACT**

The presented study is part of an ongoing work on long-term corrosion behaviour of archaeological artefacts. The aim of this study is to correlate corrosion products formed on archaeological artefacts from anoxic media with environmental data via thermodynamic modelling. To this purpose, measurement campaigns have been performed on the archaeological site of Glinet (France) where especially the porewater evolution has been followed during one year. Three evolution steps have been established after the oxidative perturbation induced by the piezometers setup. The first step corresponds to an oxidative environment in which porewater is in equilibrium with a  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  precipitated phase: ferrihydrite. The second step that is considered as an intermediate one shows an evolution regarding to iron speciation; the equilibrium is reached between ferrihydrite and an iron<sup>(II)</sup> carbonate phase, namely siderite. Then, the last step of the evolution corresponds to a reducing stage where porewater is at the equilibrium with chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) and magnetite. As these phases are part of the corrosion system identified on the archaeological samples, one can conclude about the possibility of identifying the mineralogical composition of the system using thermodynamic data. Moreover, it has been evidenced that long-term corrosion processes can be described by thermodynamic equilibriums.

Keywords: iron corrosion, anoxic soil, thermodynamic modelling

## INTRODUCTION

In the double context of the *in-situ* preservation of archaeological artefacts and the nuclear waste storage, the behaviour of items buried in soils is studied. At some archaeological sites, the number of items is so high that it is impossible to document and to excavate all of them. Instead, they are kept *in situ* but the question remains of the safety of keeping them in their burial medium. Moreover, as far as the nuclear waste storage is concerned, in France, it is planned to store nuclear waste in a deep geological repository composed of a multibarrier system that should be efficient for a period of over thousands of years [1]. After less than hundred years, the burial system is expected to evolve to anoxic conditions, due to oxygen consumption by the corrosion process and microbial activity. One of the elements of this system is a steel overcontainer which corrosion behaviour in saturated anoxic environments should be studied. To do so, two phenomenological approaches are mainly used. The first one is based on laboratory simulations in a synthetic environment; short term experiments are transposed to long term corrosion behaviour. The second one is based on thermodynamic modelling. But in both cases, one needs data on the long term behaviour to validate the prediction.

In this philosophy, archaeological artefacts can be used. They offer the opportunity to gather corrosion products formed over very long periods in natural environments. In this context, corrosion products on archaeological ferrous artefacts buried in soils have been characterised in several studies. In their work, Neff [2] and Vega [3] have analysed several ferrous items provided from archaeological sites. Neff et al. have analysed the corrosion products of nine artefacts coming from three different sites of 500, 600 and 800 years old. The main phases in the corrosion products were magnetite and goethite. Moreover, in some particular cases, siderite and/or chlorides ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  and akaganeite) were found. However, in this study, the burial environment was not an anoxic medium. This explains the occurrence of iron oxi-hydroxide phases, characteristic of an aerated corrosion. In a electrochemical study on corrosion of iron archaeological artefacts in soils, Pons [4] has analysed ferrous items from World War 1. She has identified two layers on the items: the inner layer most of the time composed of goethite and the external layer that mostly contains oxy-hydroxides and some iron oxides such as magnetite and maghemite. Vega has focused his work on the archaeological site at Glinet that is the site characterized in the present study. He found the most common profile identified on archaeological artefacts as a goethite matrix several hundred micrometers thick in which are embedded some marblings of magnetite and maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Moreover, he studied parameters from soil considered as relevant to propose a general characterisation of the burial medium. pH, carbon dioxide partial pressure, alkalinity and iron amount were selected because they seemed to be key-parameters in the context of iron corrosion. The soil was identified as neutral to acidic (7 to 6.5) with a high iron amount due to the large number of ferrous waste embedded in the site. However, in this study, the burial medium was simplified so that the influence of other species was not taken

into account. Moreover, most of the analysed items presented a corrosion profile characteristic of an aerated corrosion (*i.e.* goethite as presented earlier).

In anoxic and carbonated burial media [5], the corrosion layer has been identified on nine items provided from Nydam Mose site (2<sup>nd</sup> – 5<sup>th</sup> century) and three mining tools from Saint-Louis site (16<sup>th</sup> century). The corrosion layer thickness was between 0.5 and 5 mm. Cracks parallel and perpendicular to the system were observed using optical microscopy. Several corrosion diagrams have been established. Nydam Mose artefacts were mainly composed of siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) with some zones of goethite and ferrihydrite located on the external part of the corrosion layer. Mining tools from Saint-Louis contained iron (II) carbonate phases such as chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) and siderite. Moreover, goethite was identified on the internal or on the external part of the corrosion layer. Nydam Mose artefacts have also been studied in the context of cultural heritage in a study dedicated to this site. Matthiesen [6] has characterised the burial environment of Nydam Mose and corrosion layer on ferrous items from the soil has been characterised. The environment was identified as anoxic and the burial bog has been monitored during seven years. Corrosion products on archaeological artefacts were identified using microbeam techniques and revealed a corrosion layer mainly composed of siderite in good agreement with Saheb et al.[5].

The presented works allowed establishing the following terminology for the corroded items buried in soil. The corrosion layer is called the dense product layer (DPL) because it is denser than the burial medium. Then, adherent to this dense layer, the transformed medium (TM) is composed of markers from soil and of a high iron amount due to the dissolution of iron in the soil during the corrosion process.

However, this short literature review on corrosion behaviour of archaeological artefacts shows that few studies deal with the characterisation of the entire corrosion system. Actually, most of the corrosion studies deal with identification of the corrosion products without any precise characterisation of the environment. Then, without any data on the formation conditions of the corrosion products, it appears rather difficult to constrain and understand the corrosion mechanisms.

The originality of the presented study is then to characterise the whole system and to confront data from the burial medium with the corrosion products formed on the objects provided from Glinet archaeological site in an anoxic medium. The presented paper aims at showing that a fine characterisation of representative conditions of the burial environment can be used to explain the corrosion system on archaeological artefacts. To this purpose, on one hand, archaeological artefacts corroded in this medium are analysed using microbeam techniques and corrosion diagrams are identified. And on the other hand, the burial soil is characterised and especially the porewater chemistry is determined. Then, porewater chemistry is compared to the corrosion system observed on artefacts via thermodynamic tools.

## SITE AND METHODS

### - Site and corpus

The studied site is the archaeological site of Glinet. This site located in Normandy (France) was an ancient iron making from the 16<sup>th</sup> century [7]. As presented in the Introduction some physico-chemical parameters from the site have been characterised in Vega [3] work. Part of it is waterlogged due to the occurrence of a river. Moreover, as a water impoundment from the river was used for a water-powered hammer, one can assess that the burial medium always has been saturated. Furthermore, ferrous items provided from this part of the site present a blue to dark colour characteristic of an anoxic environment that will be confirmed with *in situ* measurements. For this reason, it has been considered as relevant for the study. Moreover, it offers a large corpus of artefacts especially nails on which corrosion layer can be studied.

Corrosion layer on ten samples provided from the site has been analysed with the same methodology presented by Saheb et al. [5]. Ferrous items have been excavated and protected as far as possible from reactivated corrosion caused by the contact with water and air. To this purpose, they have been stored in absolute ethanol. Then, they have been embedded into resin before being cut on transverse sections. After having been polished with SiC paper, they have been observed using optical microscope. The composition of the corrosion layer has been determined with scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy and its structure has been determined using Raman microspectroscopy and X-ray microdiffraction.

Fig. 1 shows the general corrosion diagram evidenced on the items and Fig. 2 presents an optical microphotograph realised on a transverse section of an archaeological iron artefact. In this paper, only a short review on archaeological artefacts will be presented.

Observations made using optical microscopy show a corrosion layer that is between 100 and 300 micrometers thick and presenting pores and cracks. The corrosion layer is mainly constituted of iron carbonate: siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) and chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) identified and differenced with Raman microspectroscopy and X-ray microdiffraction. These phases contain calcium (up to 4% mass identified with SEM-EDS). Moreover, on the majority of the samples, a thin layer of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is obvious on the external part of the dense product layer. On some samples, iron sulphide zones are located on the external part of the corrosion layer. Furthermore, on the external zone, the transformed medium zone is composed of calcite and contains markers from soil (quartz and silicate grains) with a high iron amount (up to 20% mass).

### - Water sampling

In July 2007, twelve piezometers have been set up at the site during the excavation summer period. Holes with twenty centimetres diameter were done in the soil using a hammer drill. Then, the piezometers have been set up and the holes were filled up with clay from the site. They have been

buried at around one meter depth so that porewater can be collected. Fig. 3 presents a map of the archaeological site with the position of the piezometers in red and the excavation areas in green. When possible, piezometers have been set up next to excavation areas. Moreover, water providing from the river located next to the site has also been sampled dealing as a reference of the environmental water.

Near the piezometers, oxygen sensors have been set up in July 2008. Their depth is indicated on the map, Fig. 3.

Four measurements campaigns have been performed on the site during one year. Porewater chemistry has been analysed in July 2007, October 2007 and March 2008. Moreover, in October 2008, total iron has been measured on water providing from piezometer 5 after a cascade filtration sampling and oxygen content has been measured. The aim of having setup piezometers at different places on the site and having performed several measurements campaigns was on the one hand to observe the parameters evolution after the piezometers setup and on the other hand to evaluate any seasonal variations in water chemistry.

The sampling was performed with the following methodology. In a first step, the piezometers were purged. On the day after, water table, redox potential and pH were measured in the piezometers. Then water was sampled. Filtration was performed with a 0.22  $\mu\text{m}$  acetate filter, after having rinsed the filter avoiding any acetate contamination. Moreover, during the October 2008 campaign, cascade filtration (3, 0.2, 0.1 and 0.01  $\mu\text{m}$ ) was performed in piezometer 5. Depending on the analyses, sampling was carried out under an inert atmosphere ( $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ , alkalinity, TIC/ TOC, anions and organic acids).

## - Water analyses

Samples for cations and  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  analyses were acidified with ultrapure  $\text{HNO}_3$  to pH 2.0. All the solution samples were kept in sterile FALCON® vials at 5°C. Alkalinity and oxidation state of iron were measured in the field. Oxidation state of iron was investigated by spectrophotometry [8]. Alkalinity was determined by spectrophotometry according to the method developed by Sarazin et al. [9] with a DR/2400 HACH® portable spectrophotometer.  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  was determined by furnace atomic absorption spectrometry (Varian AA240FS-GTA120). Total Carbon (TC) and Total Inorganic Carbon (TIC) were determined with a TOC 5000 SHIMADZU® carbon analyzer. Total Organic Carbon (TOC) was obtained from the difference calculated between TC and TIC. Inorganic anions (mainly  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ ) were analysed in the non-acidified samples with a MetroSep C1 METROHM® ion chromatography apparatus, an anionic Metrosep A Supp 5 column (4x100 mm; 5  $\mu\text{m}$  particles; pH 3-12, polyvinyl alcohol resin with quaternary ammonium groups) and a ASupp4/5 Guard pre-column. A  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{NaHCO}_3$   $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  eluent was introduced with a flow of 0.7  $\text{mL.min}^{-1}$  in isocratic mode. Anions were detected by conductivity. Cations were analysed by atomic absorption spectrometry (Varian AA240FS). Organic acids were measured for some samples from the



March 2008 campaign (PZ02, PZ04-09, PZ12 and river). Measurements were performed in the non-acidified samples pre-treated by CI-H METROHM® cartridge. An ion exclusion Metrosep Organic Acid column (7.8x100 mm; 8-10 µm particles; pH 1-13; polystyrene/divinylbenzene copolymer) was used and an eluent containing acetone (15% Vol.) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> (85% Vol.). A 0.5 mL.min<sup>-1</sup> flow was applied in an isocratic mode. Organic acids were detected by conductivity.

Dissolved silicon was analysed by spectrophotometry using a Spectroquant # 1.14794 MERCK® colorimetric kit. Dissolved sulfide was determined by spectrophotometry using a Spectroquant # 1.14779 MERCK® Test kit with a DR/2400 HACH® portable spectrophotometer. However the measurements were not conclusive as interfering species, such as iron, were present.

### **- Successive filtrations and ultrafiltrations**

Successive filtrations and ultrafiltrations of the piezometer 5 (PZ05) water have been done on site in order to evaluate the part of iron that could potentially be transported *via* colloids. After a PZ05 purging, 2 L are sampled and collected in a NALGENE® airtight bottle. This sample is immediately filtered. Water is pushed by a 6.0 pure N<sub>2(g)</sub> gas pressure (99.9999% Vol.) towards a PTFE-covered stainless steel MILLIPORE® airtight vessel, equipped with a cellulose acetate 3 µm filter of 142 mm of diameter. A second airtight vessel with a cellulose acetate 1 µm filter is connected behind. This first successive filtration step guarantees airtightness and thus limits water oxidation. Indeed, this an important condition since the contact of groundwater with atmospheric O<sub>2(g)</sub> can lead to the oxidation of aqueous iron from the +II to the +III valence. The latter being less soluble, it can precipitate as Fe<sup>III</sup> (oxy) hydroxides. Water sample oxidation would thus induce the under-estimation of the dissolved iron concentration.

The 1 µm-filtered fraction is then poured in a 10 mL Polysulfone AMICON® ultrafiltration system. Water is pushed with a 6.0 pure N<sub>2(g)</sub> gas pressure through a 30 kDa Polyethersulfone BIOMAX® filter of 25 mm of diameter. Besides, a fraction filtered at 0.22 µm using a syringe filter is collected to compare with the regular sampling monitoring of PZ05.

Each collected fraction is acidified at pH 2 by the addition of suprapure 65% HNO<sub>3</sub>.

### **- Oxygen measurements**

Oxygen was measured using Presens Fibox 3 LCD fibre optic oxygen meter. Optical oxygen sensors were placed in the piezometers or directly in the soil using glass cells buried at around 50 centimetres depth. The principle of the measurement is based on the effect of dynamic luminescence quenching by molecular oxygen. The collision between a luminophore in its excited state and oxygen results in radiationless deactivation. After collision, energy transfer takes place from the excited indicator molecule to oxygen which consequently is transferred from its ground state (triplet state) to its excited singlet state. As a result, the indicator molecule does not emit luminescence and the

measurable luminescence signal decreases. Then, a calibration curve allows converting the luminescence intensity into oxygen concentration in the sample. No oxygen is consumed during the measurements, contrary to traditional amperometric methods. Measurements are dependent to temperature; for this reason, temperature curve is integrated in the calibration curve. This detector can detect oxygen down to 15 ppb.

### **- Thermodynamic modeling**

Speciation and mineral saturation indexes calculations were carried out using the PHREEQC code [10]. The database was adapted from the one proposed by Chivot [28]. As no thermodynamic data on iron hydroxycarbonate identified as chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  was available, the one from the malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  proposed by Preis et al. was used [12]. Moreover, the occurrence of sulphur containing phases was not taken into account in the thermodynamic modelling. Actually, it was proposed that their precipitation occur after the corrosion process according to their localisation on the external part of the corrosion layer.

## **RESULTS**

In a first step, water table was measured in every piezometer. In every piezometer, water table was at the mineral soil surface one day after having dried the piezometers. For this reason, the burial environment was considered as a saturated medium in the thermodynamic modelling step. Table 1 presents the chemistry of the porewater measured in every piezometer for each campaign.

### **- General water chemistry**

$\text{Ca}^{2+}$  is the major cation measured on site, with concentrations ranging from 2 (PZ10, July 2008) to  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (PZ06, October 2007) while  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{K}^+]$  and  $[\text{Mg}^{2+}]$  are found in lower proportions ( $< 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Carbonate, evaluated by total inorganic carbon measurements, is the major anion measured in the collected porewaters with concentrations ranging from 4 (PZ10, July 2007) to  $12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (PZ06, March 2008). Chloride, sulphate and nitrate are found in lower concentrations ( $< 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Except for  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , no significant variation of concentration is observed with time for a same piezometer, while for a same measurement campaign, concentration remains homogeneous on the site.

Silicium is heterogeneous in the piezometers (from  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  in PZ05, March 2008, to  $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  in PZ05, October 2007). However, a general decrease is observed with time.

In all the measurements campaigns and whatever the piezometer, the pH remains between 6 and 8. In the March 2008 campaign, pH is relatively homogeneous between 6.4 and 6.7 for the

majority of the piezometers except the piezometer 10 that corresponds to a more neutral medium (7.2). Considering its evolution with the measurements campaigns, one should say that it slowly decreases with an average pH at 7.3 in July 2007, down to pH 7.1 in October 2007 and to pH 6.6 in March 2008.

Porewaters can therefore be considered as calco-carbonic. Although,  $[\text{Ca}^{2+}]$  and TIC contents are relatively homogeneous in the different piezometers, one can see that both parameters evolve following the same trend (see Fig. 5). For instance, the piezometer 6 that contains the highest inorganic carbon amount also contains the highest calcium amount in the March 2008 campaign. Moreover, silicium is the only parameter that is not sensitive to redox conditions that seems to be heterogeneous in the piezometers.

### - Iron and parameters related to redox conditions

Considering a single campaign,  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  is heterogeneous between the piezometers as presented on Fig. 6. for the October 2007 campaign.  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  lies between  $10^{-6}$  and  $6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Moreover, increasing iron contents are observed with time. Higher  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  are observed concurrently with higher  $[\text{Fe}^{\text{(II)}}]$ . In all the piezometers, for  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  higher than  $170 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , aqueous iron is under Fe(II) form.

In order to be sure that such high measured  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  are only due to aqueous iron and not iron colloids, successive filtrations and ultrafiltrations were performed on a porewater sample from the PZ05 during the October 2008 campaign. This piezometer was chosen as it exhibits highest  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  during the March 2008 campaign. Iron concentration remained in the same range between October and March 2008 that is an indication of the same *in situ* conditions. Results are given on Fig. 7. The total dissolved iron concentration is constant as a function of the filtration threshold (3, 0.2, 0.1 and  $0.01 \mu\text{m}$ ). This demonstrates that iron migrates as dissolved species and that high aqueous concentration can be considered for further geochemical modelling.

Redox potential values are heterogeneous in the piezometers, from 267 mV/SHE (PZ01, July 2007) that corresponds to an oxidising medium (as for the river) to 44 mV/SHE (PZ05, July 2007) where the conditions are more reducing. Between the first and the second measurements campaigns, redox potential decreases in the majority of the piezometers, indicating a return to more reducing conditions (around 100 mV/SHE). In the March 2008 campaign, a slight but general increasing of Eh is observed, (around 150 mV/SHE). However, this redox potential increase is also linked with a general slight acidification.

Although  $\text{SO}_4^{2-}$  is not a major anion measured in Glinet solutions, its concentration has been carefully studied because it depends on redox conditions. Its concentration lies between 0 (PZ01, July 2007) and  $2.73.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (PZ12, July 2007) in the entire site and during all the measurements campaigns.

Total organic carbon content is heterogeneous between the piezometers from 0 (PZ05, July 2007) to  $12.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (PZ04, October 2008). Its evolution seems to follow seasonal variations with a higher concentration in spring campaign.

From TIC and alkalinity measurements, it was possible to highlight the presence of other acido-basic species than carbonates species, *e.g.* oxalate ions ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Indeed, alkalinity measurement aims at measuring the concentration of charges that can be neutralized down to a pH of 4. Considering the water composition, the following species can be measured in alkalinity:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

The species coefficients depend on their pKa. A coefficient of 2 is attributed to  $\text{CO}_3^{2-}$  as this diacid with pKa values of 10.33 and 6.35 is protonated twice during the alkalinity measurement down to pH 4. A coefficient of 1 is attributed to the other species because according to their pKa values they are protonated only once. Oxalate ions are not totally measured in alkalinity because their pKa is close to 4 (the pH difference is smaller than 2 pH units). For this reason, alkalinity overestimates carbonates species amount as one can see on Table 1, in comparing alkalinity with total inorganic carbon.

Oxalate was found as the majoritary organic aqueous species with concentration in the range of  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Some traces of formate and acetate were found, with concentration below  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quantitative tests allowed showing that total organic carbon concentration was in good agreement with oxalate contents. Therefore, oxalate amount was systematically calculated using total organic carbon content according to:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \text{ TOC}. \quad (2)$$

Table 2 presents the oxygen measurements carried out in the October 2008 campaign in the cells set up in the soil and directly in the piezometers. As far as the measures directly in the soil are concerned, oxygen content is under 1% saturation when the probe is under 40 cm depth. Concerning the measurements performed in the piezometers, two groups can be considered. The piezometers 1, 7 and 10 present an oxygen content between 27.1 and 34.2% saturation and in which anoxic conditions do not seem to be reached. The other piezometers contain less than 1% oxygen, consistent with more reducing conditions.

## DISCUSSION

### - Porewater redox evolution

As presented previously, porewater chemistry is relatively simple, *e.g.* calco-carbonic, and constant from one piezometer to another and whatever the sampling campaign due to the buffering with calcite. Modelling indicates that a majority of the porewaters collected in the piezometers respect

the equilibrium with calcite, regarding experimental errors on pH,  $[\text{Ca}^{2+}]$ , TIC and  $[\text{Si}]$  (see Table 3 and Fig. 5 B). However, in some piezometers that are oxidative (PZ01, 06, 08 and 10, July 2008), porewater is supersaturated regarding to the equilibrium with calcite. This also the case for the water collected in the river during the first and the second measurements campaigns. Such behaviour is known to occur in subsurface rivers where oversaturation with respect to calcite is often observed [13]. Concerning the variations of silica content, modelling indicates equilibrium with respect to chalcedony, which evolves since the second sampling campaign towards quartz (see Fig. 9). This trend is interpreted as a return to a closed system, corresponding to undisturbed *in situ* conditions. The significant changes are observed for iron content and redox sensitive parameters such as Eh,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{O}_2]_{\text{(aq)}}$  and organic carbon. They are interpreted as a return to anoxic conditions. Hence, according to the variability of these parameters, one can tend to distinguish three different families depending on the redox state of the porewater after the third campaign (see Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 and Table 3).

### - Oxidative type

The first campaign was just performed after the piezometers setup and during the excavation time. For these reasons, parameters measured in this campaign correspond to an oxidative medium that was different from the initial anoxic burial one. Porewater from some piezometer still have a composition that is close to the initial one, the one of the river: a low iron amount less than  $1.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , a high redox potential over 150 mV/SHE and oxygen at around 30% saturation. This is almost the case of all the piezometers during the first campaign: PZ01-02, 04 and 06-11. Note that porewaters measured in PZ07 still exhibit the same character during the first and the last sampling campaigns. Two possible reasons can be proposed to explain their behaviour: the evolution of the parameters in these piezometers is low or their setup does not allow them to return to an anoxic environment (air penetration between the piezometer and the soil).

In oxidative type piezometers, geochemical modelling reveals that as far as iron is concerned, iron is under  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  valence as measured *in situ*. The main species in solution is the  $\text{Fe}^{(\text{II})}\text{C}_2\text{O}_4$  complex. Moreover, equilibrium is reached between aqueous and solid species, namely a  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  phase ferrihydrite ( $\text{Fe}^{(\text{III})}_5(\text{HO})_8.4\text{H}_2\text{O}$ ). Ferrihydrite stability in this media is an indicator of oxidizing conditions that are in good agreement with the observations done while characterising the porewater chemistry. This is illustrated for the porewaters sampled in the piezometer during the October 2007 campaign, on Fig. 10 A. Note that Eh-pH diagrams are drawn for one and unique  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$ , alkalinity, etc. Therefore it is not possible to superpose all the experimental data on a sole and unique Eh-pH diagram.

### - Intermediate type

In the majority of the water sampled in the piezometers,  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  is ranging between  $1 \cdot 10^{-5}$  and  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , while the redox potential lies between 100 and 150 mV/SHE. Moreover, the oxygen content measured with the optical sensor is between 0 and 1% saturation. This was observed since the first sampling campaign for the PZ03, PZ05 and PZ12. Most of the piezometers evolve from an oxidative behaviour towards these conditions during the second sampling campaign (PZ01-02, 04, 08, 10-12). Some of them exhibit the same behaviour even after the third campaign (PZ01-02, 04, 08, and 12).

Geochemical modelling has been performed on porewater providing from intermediate type piezometers and reveals that iron is under  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  and  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  valence in solution. Typical Eh-pH and calculated for intermediate redox trend piezometers family (Fig. 10 B), indicate a  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  in equilibrium with the solubility of both siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) and ferrihydrite. Moreover, this solubility equilibrium is also a redox one, as siderite and ferrihydrite are ferrous and ferric minerals. As the water from these piezometers has undergone an evolution one year after the piezometers setup, one can expect that the burial medium carries on evolving to reducing conditions.

### - Reducing type

Some piezometers (PZ03, PZ05-06 and PZ11) contain a high iron amount ( $>10^{-4} \text{ M.}$ ), a redox potential lower than in the other collected waters ( $\text{Eh} < 100 \text{ mV/SHE}$ ), an oxygen content between 0% and 1% saturation and lower  $[\text{SO}_4^{2-}]$ . Moreover, during the water sampling, sulphide was experimentally evidenced by the typical smell. As mentioned previously, the spectrophotometric measurements were not conclusive as interfering species, such as iron, were present. Sulphide presence is significant of anoxic and reducing *in situ* conditions. Iron amount in these piezometers has undergone a strong evolution from the first measurement campaigns with oxidising aerated parameters to the last one with reducing conditions. For this reason, they have been considered as belonging to a reducing family. In these piezometers, the total iron amount is high in spite of moderately oxidizing redox potentials. Such high iron contents are inherited from favourable redox conditions but also high concentrations of complexing agent, namely carbonate and oxalate ions.

Eh-pH diagrams have been drawn for the PZ11 porewater sampled during the third campaign, taken as representative of the reducing family (Fig. 10 C). As for the other families, dissolved iron concentration is controlled by the equilibrium between liquid and solid phases. Redox equilibrium between  $\text{Fe}^{(\text{II,III})}$  under magnetite and  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  under iron hydroxycarbonate form has been reached. The evolution between the oxidising family and the reducing family is here obvious through the stability of the ferrihydrite in the case of the oxidative state and of the magnetite in the reducing state.

The evolution of this piezometers family that happened at a higher rate than in the rest of the site could be induced by a microbial activity. Actually, the high amount of total organic carbon and the occurrence of sulphur could be correlated with an activity of sulphato-reducing bacteria leading to anoxic and reducing *in-situ* conditions. The following simplified equation is typically used to express the sulphato-reducing bacteria metabolism [14]



Sulphate ions are reduced into sulphide and organic C, namely  $\text{CH}_2\text{O}$ , is oxidized into inorganic C. In the specific case of the study, as the mineral soil contains a large amount of wood, the solid organic carbon is expected to be high. Moreover, dissolved organic carbon is mainly under oxalate form. Then, equation (3) should be transformed in equation (4).



Oxalate ions were previously found as electron donors for SRB [15]. Considering the equation of the SRB activity, one should think that oxalate content should decrease and alkalinity should increase. However, in the piezometers from the reducing family, alkalinity and total organic carbon content remain the same between the three campaigns. Concerning alkalinity, this is interpreted as inherited from the buffering by calcite solubility, while the constant total organic carbon may be due to the occurrence of wood beams that has provided food for the bacteria after piezometers setup.

### - $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ thermodynamic data

Geochemical modelling was achieved considering thermodynamic equilibrium. Therefore, one key-point of this work is the selection of appropriate and consistent thermodynamic databases. However, no data was available on iron hydroxycarbonate  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . For this reason, the thermodynamic data on malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  has been selected due to the their similarity in their structure [16].

Concurrently, in order to validate the choice of this data, thermodynamic modelling on the reducing family has been performed using other metallic hydroxycarbonate such as Cu-hydroxycarbonate, *e.g.* azurite and Zn-hydroxycarbonate, *e.g.* hydrozincite. Table 4 presents the thermodynamic data of each hydroxycarbonate phase and the corresponding saturation index. When using the hydrozincite or azurite thermodynamic constant, the electrolyte is supersaturated with  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Using the malachite constant, the equilibrium is reached. In the first cases, if the equilibrium is not reached, it would lead to the precipitation of this phase. In the second case, one could consider that the hydroxycarbonate phase present in the corrosion product is stable under the site conditions. As corrosion phases have been formed during a plurisecular period, this latter option can be chosen

### - Comparison objects / water chemistry

As presented Fig. 1, the main phases identified on archaeological artefacts were iron carbonate, siderite and iron hydroxycarbonate. Moreover, magnetite was also identified as thin stripes parallel to the metal – corrosion layer interface and some sulphur containing zones are sometimes present on the external part of the corrosion layer. The identification of the topology of the corrosion layer is not questioned in this article where only the stability of the phases is discussed.

The piezometer 11 is the one located near the excavation area. Moreover, it is the only piezometer that follows an evolution from oxidative, then intermediate to reducing during the three campaigns. Then, it can be considered as the most representative for the happening of the *in situ* conditions.

A comparison has then been established between the thermodynamic stable phases on Eh-pH diagrams and the corrosion products. The reducing family is the one that should be the most representative of the initial reducing conditions. Actually, the corresponding Eh-pH diagram indicates the equilibrium between magnetite and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . The stability of iron<sup>(II)</sup> carbonate species and magnetite is in good agreement with the phases identified on the objects. Moreover, equilibrium is also near the boundary between both iron carbonate phases, siderite and iron hydroxycarbonate that can explain that both phases coexist on the corrosion layer. Last, the transformed medium is mainly composed of calcite and quartz that is also in good agreement with the modelled equilibria.

## CONCLUSION

The aim of the presented study was to establish a link between corrosion products identified on archaeological artefacts buried in soil and a geochemical modelling of the porewaters. After only one year and due to the role of the sulphato-reducing bacteria, porewater chemistry has evolved towards anoxic and reducing conditions. It has been possible to obtain a good agreement between thermodynamic predictions and reality. Anyway, one may expect that the parameters will carry on evolving and may reach equilibrium between siderite that is the main phases on the artefacts and magnetite.

This study is part of a project dealing with corrosion on archaeological ferrous items. Another aim of the characterisation of the burial environment is then to reproduce it in laboratory to simulate the corrosion process using reaction tracers.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work is financially supported by the ANDRA and the French Agence Nationale de la Recherche ANR through the program ARCOR. Financial support was also given by the French embassy in Denmark. Moreover, we thank Danielle Arribet-Deroin, the archaeologist who supplied



the samples and gave the access to the archaeological site. The analyses were performed with the precious help of Catherine Beaucaire, Mélanie Herbette and Nathalie Coreau.

## BIBLIOGRAPHY

1. ANDRA, Dossier 2005: les recherches de l'ANDRA sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue, résultats et perspectives, ed. C.I. Rapports. 2005. 1 - 40.
2. Neff, D., et al., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 2005. 47: p. 515-535.
3. Vega, E., Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVI<sup>e</sup> siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.
4. Pons, E., et al. Long term behaviour of iron in clay soil : A study of archaeological analogues. in *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System*. 2001. Cadarache, France: European Federation of Corrosion.
5. Saheb, M., et al., Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*, 2008. 379(1-3): p. 118-123.
6. Matthiesen, H., L.R. Hilbert, and D.J. Gregory, The occurrence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment. *Studies in conservation*, 2003. 48(3): p. 183-194.
7. Arribet-Deroin, D., Fondre le fer en gueuses au XVI<sup>e</sup> siècle. Le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie). in *Archéologie*. 2001, Paris I Sorbonne: Paris. p. 799.
8. Viollier, E., et al., The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2000. 15: p. 785-790.
9. Sarazin, M., Prévot, A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *water resources*, 1997. 33: p. 290-294.
10. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.* 1999. 99–4259.
11. Chivot, J., Thermodynamique des produits de corrosion fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température ed. ANDRA. 2004. 141 p.
12. Preis, W. and H. Gamsjäger, Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. XVI. Thermodynamic properties of malachite and azurite--predominance diagrams for the system Cu<sub>2</sub> + - H<sub>2</sub>O- CO<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002. 34(5): p. 631-650.
13. Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, ed. Dunod. 2006.
14. Phrommavanh, V., et al., Role of bacteria on uranium migration in a calcareous peatland. *Geochimica and cosmochimica acta*, 2007. 71(15): p. A788.
15. Sahin, N., Oxalotrophic bacteria. *Research in Microbiology*, 2003. 154(6): p. 399-407.
16. Erdös, E. and H. Altorfer, Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl. *Werkstoffe und Korrosion*, 1976. 27: p. 302-312.

**FIGURES AND TABLES CAPTION**

Table 1: Chemical composition of water samples collected at Glinet (Eh in mV/SHE; Alk in meq.L<sup>-1</sup>; [Fe]<sub>tot</sub>, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [Cl<sup>-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [Mg<sup>2+</sup>], [K<sup>+</sup>], [Na<sup>+</sup>] and [Si] in µmol.L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>(II)</sup>] in %; [Ca<sup>2+</sup>] in mmol.L<sup>-1</sup>; TIC and TOC in mmol.L<sup>-1</sup> C; n.d. : not detected).

Table 2: Oxygen measurement in Glinet site, in soil and in the piezometers in the October 2008 campaign.

Table 3: Calcite, chalcedony and quartz saturation index and respective redox family for each piezometer.

Table 4: Thermodynamic data of copper and zinc hydroxycarbonates (Preis, 2002).

Fig. 1: Corrosion diagram identified on archaeological artefacts provided from Glinet site

Fig. 2: Microphotograph of the transverse section on an archaeological artefact.

Fig. 3: Map of Glinet site indicating the piezometers and oxygen sensors location

Fig. 4: pH, [Ca<sup>2+</sup>] and total inorganic carbon measured in every piezometer in October 2007 sampling campaign

Fig. 5: Comparison between total inorganic carbon and calcium amount (A) and calcite saturation index (B)

Fig. 6: Total organic carbon, Eh and [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] measured during the October 2007 campaign

Fig. 7: [Fe]<sub>tot</sub> measured in each piezometer (A) , and [Fe]<sub>tot</sub> measured in PZ05 measure in function of different filtration threshold during the October 2008 campaign (B)

Fig. 8: Evolution of the iron amount versus time – discrimination of the piezometers types

Fig. 9: Comparison between silicium amount and silica phases regarding to measurements campaigns

Fig. 10: Eh/pH diagrams for the piezometer 6, July 2007, illustrating the “oxidative” piezometer type, [Fe]<sub>tot</sub> = 0.166 mmol.L<sup>-1</sup>, Alk = 10.3 meq.L<sup>-1</sup> and [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0.15 mmol.L<sup>-1</sup> (A), the piezometer 3, October 2007, illustrating the “intermediate” piezometer type [Fe]<sub>tot</sub> = 191 mmol.L<sup>-1</sup>, Alk = 8.7 meq.L<sup>-1</sup> and [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 4.25 mmol.L<sup>-1</sup> (B), piezometer 11, March 2008, illustrating the “reducing” piezometer type [Fe]<sub>tot</sub> = 173 mmol.L<sup>-1</sup>, Alk = 8.3 meq.L<sup>-1</sup> and [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 2.06 mmol.L<sup>-1</sup> (C). Experimental Eh and pH are reported on each Eh-pH diagram.

## FIGURES AND TABLES

**Table 1: Chemical composition of water samples collected at Glinet (Eh in mV/SHE; Alk in meq.L<sup>-1</sup>; [Fe]<sub>Tot</sub>, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [Cl<sup>-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [Mg<sup>2+</sup>], [K<sup>+</sup>], [Na<sup>+</sup>] and [Si] in µmol.L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>(III)</sup>] in %; [Ca<sup>2+</sup>] in mmol.L<sup>-1</sup>; TIC and TOC in mmol.L<sup>-1</sup> C; n.d. : not detected).**

| PZ    | Date  | pH  | Eh  | Alk. | [Fe] <sub>Tot</sub> | [Fe <sup>(III)</sup> ] | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | [Cl <sup>-</sup> ] | [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] | [Ca <sup>2+</sup> ] | [Mg <sup>2+</sup> ] | [K <sup>+</sup> ] | [Na <sup>+</sup> ] | TIC  | TOC   | [Si] |
|-------|-------|-----|-----|------|---------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|------|-------|------|
| 1     | 07-07 | 8.2 | 267 | 7.0  | 0.06                | 0                      | n.d.                             | 430                | 193                             | 2.63                | 178                 | 826               | 897                | 4.93 | 0.96  | 220  |
|       | 10-07 | 7.4 | 106 | 4.6  | 1.13                | 0                      | 51                               | 500                | 38                              | 2.4                 | 170                 | 676               | 1.35               | 5.1  | 17    | 60   |
|       | 03-08 | 6.5 | 185 | 6.6  | 2.92                | 0                      | 113                              | 410                | 13.2                            | 2.62                | 149                 | 635               | 1590               | 4.52 | 12    | 86   |
| 2     | 07-07 | 7.3 | 221 | 6.5  | 0.170               | 0                      | 109                              | 330                | 20.4                            | 3.24                | 199                 | 101               | 173                | 5.22 | 1.30  | 215  |
|       | 10-07 | 7.1 | 97  | 6.1  | 88.1                | 78                     | 49                               | 480                | 7.2                             | 3.3                 | 250                 | 174               | 420                | 6.2  | 18    | 136  |
|       | 03-08 | 6.5 | 156 | 7.5  | 16.8                | 36                     | 58.3                             | 450                | 65.7                            | 3.40                | 225                 | 67.7              | 362                | 5.32 | 5.81  | 95   |
| 3     | 07-07 | 7.2 | 182 | 10.1 | 29.0                | 0                      | 213                              | 300                | 2.16                            | 8.7                 | 740                 | 210               | 7.4                | 7.19 | 1.18  | 189  |
|       | 10-07 | 6.9 | 116 | 8.7  | 191                 | 94                     | 1.2                              | 310                | 2.8                             | 4.1                 | 340                 | 41.7              | 286                | 7.9  | 9.5   | 137  |
|       | 03-08 | 6.4 | 115 | 9.3  | 190                 | 100                    | 1.9                              | 330                | 3.88                            | 4.28                | 325                 | 37.6              | 236                | 6.77 | 18.6  | 107  |
| 4     | 07-07 | 6.9 | 121 | 9.8  | 0.367               | 0                      | 26.5                             | 320                | 2.12                            | 4.25                | 244                 | 51.7              | 177                | 7.32 | 1.31  | 193  |
|       | 10-07 | 6.9 | 112 | 8.3  | 84.0                | 95                     | 9.3                              | 300                | 2.3                             | 4.2                 | 250                 | 41                | 268                | 7.7  | 11    | 780  |
|       | 03-08 | 6.5 | 176 | 4.5  | 8.75                | 0                      | 267                              | 360                | 52.7                            | 2.98                | 199                 | 115               | 334                | 4.68 | 12.9  | 58   |
| 5     | 07-07 | 6.9 | 44  | 11.8 | 92.1                | 0                      | 12.7                             | 390                | 1.99                            | 5.39                | 39.2                | 47.9              | 197                | 10.7 | n.d.  | 661  |
|       | 10-07 | 6.9 | 46  | 12.0 | 598                 | 85                     | 1.1                              | 380                | 2.4                             | 5.3                 | 380                 | 45.6              | 310                | 10   | 13    | 3    |
|       | 03-08 | 6.6 | 111 | 11.6 | 445                 | 100                    | n.d.                             | 520                | 3.66                            | 4.96                | 282                 | 41.6              | 321                | 7.30 | 21    | 334  |
| 6     | 07-07 | 7.4 | 259 | 10.3 | 0.166               | 37                     | 66.4                             | 340                | 2.85                            | 5.04                | 400                 | 97.6              | 191                | 6.84 | 0.30  | 271  |
|       | 10-07 | 7.0 | 91  | 13.0 | 272                 | 88                     | 6.3                              | 370                | 2.7                             | 5.6                 | 410                 | 83.8              | 304                | 11   | 12    | 3    |
|       | 03-08 | 6.5 | 127 | 14.2 | 428                 | 100                    | n.d.                             | 380                | 4.83                            | 6.21                | 343                 | 46.4              | 299                | 9.40 | 25    | 142  |
| 7     | 07-07 | 7.1 | 250 | 6.5  | 0.060               | 5                      | 377                              | 290                | 3.98                            | 3.42                | 196                 | 86.5              | 188                | 4.34 | 1.51  | 212  |
|       | 10-07 | 7.3 | 232 | 6.0  | 142                 | 7                      | 450                              | 360                | 13                              | 3.4                 | 230                 | 140               | 278                | 5.2  | n. d. | 35   |
|       | 03-08 | 6.6 | 156 | 7.9  | 0.415               | 9                      | 331                              | 340                | 10.1                            | 3.25                | 162                 | 97.4              | 324                | 4.52 | 11.6  | 95   |
| 8     | 07-07 | 7.7 | 177 | 8.7  | 0.077               | 78                     | 186                              | 330                | 2.83                            | 3.84                | 301                 | 117               | 192                | 6.42 | 0.77  | 233  |
|       | 10-07 | 7.1 | 180 | 7.5  | 8.29                | 0                      | 15                               | 300                | 4.4                             | 3.2                 | 330                 | 78.9              | 258                | 7.5  | 1.5   | 107  |
|       | 03-08 | 6.6 | 178 | 7.3  | 13.8                | 100                    | 97.8                             | 240                | 12.6                            | 2.64                | 166                 | 41.8              | 189                | 4.44 | 6.2   | 94   |
| 9     | 07-07 | 7.1 | 197 | 6.7  | 0.06                | 0                      | 164                              | 400                | 3.11                            | 3.47                | 159                 | 46.6              | 170                | 5.49 | 0.48  | 148  |
|       | 10-07 | 7.0 | 98  | 7.5  | 157                 | 96                     | 85                               | 400                | 3.2                             | 3.6                 | 190                 | 29.3              | 271                | 6.5  | 10    | 77   |
|       | 03-08 | 6.5 | 210 | 8.4  | 18.9                | 100                    | 190                              | 520                | n.d.                            | 3.70                | 150                 | 12.9              | 232                | 5.77 | 6.1   | 25   |
| 10    | 07-07 | 7.9 | 56  | 4.2  | 0.637               | 0                      | 49.7                             | 170                | 2.55                            | 2.19                | 184                 | 76.2              | 125                | 3.45 | 2.14  | 411  |
|       | 10-07 | 7.4 | 110 | 5.1  | 22.9                | 100                    | 3.1                              | 230                | 6.7                             | 2.5                 | 230                 | 74.9              | 271                | 4.8  | 0.074 | 160  |
|       | 03-08 | 7.0 | 156 | 5.0  | 9.61                | 0                      | 166                              | 270                | n.d.                            | 2.37                | 222                 | 96.4              | 385                | 3.84 | 4.12  | 158  |
| 11    | 07-07 | 6.8 | 43  | 6.4  | 0.150               | 0                      | 46.3                             | 260                | 5.05                            | 2.30                | 230                 | 96                | 1.5                | 6.40 | 0.55  | 275  |
|       | 10-07 | 6.9 | 56  | 8.7  | 62.7                | 95                     | 23                               | 300                | 2.0                             | 4.0                 | 240                 | 55.1              | 261                | 6.7  | 14    | 73   |
|       | 03-08 | 6.7 | 134 | 8.3  | 173                 | 100                    | 27.5                             | 270                | n.d.                            | 3.95                | 230                 | 51.5              | 255                | 6.25 | 18    | 84   |
| 12    | 07-07 | 7.2 | 161 | 5.0  | 0.092               | 0                      | 370                              | 280                | 2.64                            | 2.60                | 210                 | 190               | 280                | 6.19 | 0.84  | 194  |
|       | 10-07 | 7.2 | 135 | 6.7  | 2.65                | 97                     | 150                              | 350                | 0.89                            | 3.4                 | 190                 | 127               | 235                | 6.5  | 10    | 53   |
|       | 03-08 | 6.4 | 168 | 7.9  | 34.5                | 100                    | 163                              | 250                | n.d.                            | 3.50                | 150                 | 33.1              | 223                | 5.42 | 5.6   | 58   |
| River | 07-07 | 8.0 | 274 | 5.4  | 0.273               | 0                      | 137                              | 500                | 31.4                            | 3.01                | 147                 | 86                | 207                | 4.33 | 1.04  | 246  |
|       | 10-07 | 7.4 | 278 | 4.9  | 0.284               | 0                      | 130                              | 480                | 25                              | 2.99                | 158                 | 71.7              | 355                | 5.2  | 0.10  | 111  |
|       | 03-08 |     |     | 6.7  | 0.218               | 100                    | 164                              | 470                | 33.7                            | 3.11                | 139                 | 69.6              | 334                | 4.04 | 4.26  | 114  |

**Table 2: Oxygen measurement in Glinet site, in soil and in the piezometers in the October 2008 campaign.**

| <b>PZ</b>                                     | 1           | 2          | 3          | 4        | 5          | 6          | 7           | 8          | 9           | 10         | 11         | 12         |
|---|-------------|------------|------------|----------|------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| % O <sub>2</sub> saturation<br><i>in soil</i> | 0.3         | 0          | 0          | 0.4      | 0          |            | 0.2         | 0.2        | 0           | 0.7        | 0          |            |
| <b>in the PZ</b>                              | <b>30.8</b> | <b>0.1</b> | <b>0.1</b> | <b>0</b> | <b>0.6</b> | <b>0.1</b> | <b>27.1</b> | <b>3.2</b> | <b>34.2</b> | <b>0.6</b> | <b>0.6</b> | <b>0.3</b> |

**Table 3: Calcite, chalcedony and quartz saturation index and respective redox family for each piezometer.**

| Sample      | July 2007 |        |            |              | October 2007 |        |            |              | March 2008 |        |            |              |
|-------------|-----------|--------|------------|--------------|--------------|--------|------------|--------------|------------|--------|------------|--------------|
|             | Calcite   | Quartz | Chalcedony | Family       | Calcite      | Quartz | Chalcedony | Family       | Calcite    | Quartz | Chalcedony | Family       |
| <b>PZ01</b> | 1.18      | 0.34   | -0.14      | Oxidative    | 0.42         | -0.25  | -0.74      | Intermediate | -0.47      | -0.06  | -0.54      | Intermediate |
| <b>PZ02</b> | 0.44      | 0.34   | -0.14      | Oxidative    | 0.29         | 0.21   | -0.27      | Intermediate | -0.14      | -0.01  | -0.50      | Intermediate |
| <b>PZ03</b> | -0.61     | 0.28   | -0.20      | Intermediate | 0.27         | 0.14   | -0.34      | Reducing     | -0.12      | 0.04   | -0.45      | Reducing     |
| <b>PZ04</b> | 0.27      | 0.29   | -0.19      | Oxidative    | 0.31         | 0.14   | -0.34      | Intermediate | -0.42      | -0.23  | -0.71      | Intermediate |
| <b>PZ05</b> | 0.47      | 0.83   | 0.34       | Intermediate | 0.48         | -0.10  | -0.58      | Reducing     | 0.14       | 0.53   | 0.05       | Reducing     |
| <b>PZ06</b> | 0.80      | 0.44   | -0.04      | Oxidative    | 0.65         | -1.54  | -2.02      | Reducing     | 0.25       | 0.16   | -0.32      | Reducing     |
| <b>PZ07</b> | 0.22      | 0.33   | -0.15      | Oxidative    | 0.44         | -1.54  | -2.02      | Reducing     | -0.12      | -0.01  | -0.50      | Oxidative    |
| <b>PZ08</b> | 0.95      | 0.37   | -0.11      | Oxidative    | 0.41         | -0.45  | -0.93      | Intermediate | -0.25      | -0.02  | -0.50      | Intermediate |
| <b>PZ09</b> | 0.24      | 0.18   | -0.31      | Oxidative    | 0.26         | 0.04   | -0.44      | Reducing     | -0.16      | -0.59  | -1.07      | Intermediate |
| <b>PZ10</b> | 0.67      | 0.62   | 0.13       | Oxidative    | 0.36         | -0.11  | -0.59      | Intermediate | 0.00       | 0.21   | -0.28      | Intermediate |
| <b>PZ11</b> | 0.08      | 0.45   | -0.04      | Oxidative    | 0.21         | -0.13  | -0.62      | Intermediate | 0.08       | -0.07  | -0.55      | Reducing     |
| <b>PZ12</b> | 0.28      | 0.29   | -0.19      | Intermediate | 0.44         | -0.27  | -0.75      | Intermediate | -0.25      | -0.23  | 0.72       | Intermediate |
| <b>RIV</b>  | 1.08      | 0.39   | -0.09      | Oxidative    | 1.08         | 0.39   | -0.09      | Oxidative    | 0.42       | 0.40   | -0.09      | Oxidative    |

**Table 4: Thermodynamic data of copper and zinc hydroxycarbonates (Preis, 2002).**

| Compound  | Reaction  | Thermodynamic data                                      | $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$<br>saturation index |
|---|---|---|---|
| Malachite<br>$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$        | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$      | $K = 10^{-5.18}$<br>$\Delta H_f = -15.61 \text{ kcal}$  | 0.99  |
| Azurite<br>$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$      | $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_3^{2-}$ | $K = 10^{-16.92}$<br>$\Delta H_f = -23.77 \text{ kcal}$ | 12.73   |
| Hydrozincite<br>$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ | $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ = 5 \text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$     | $K = 10^{-9.3}$<br>$\Delta H_f = -12.3 \text{ kcal}$    | 5.11  |

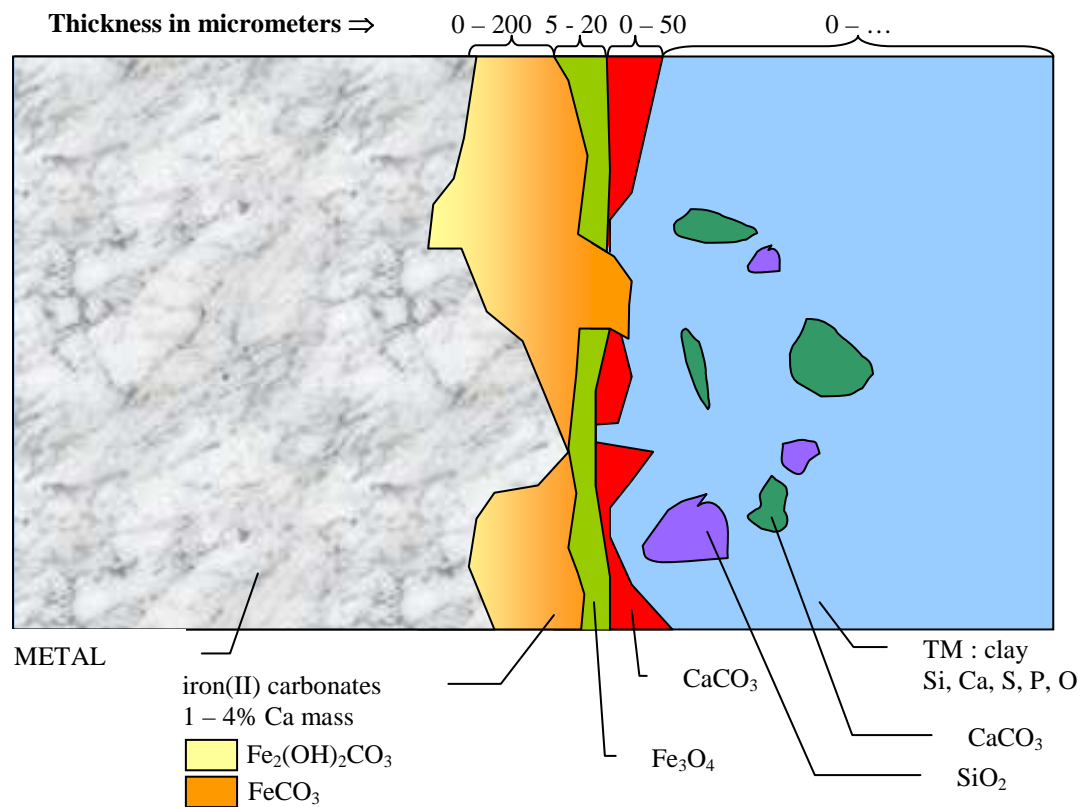


Fig. 1: Corrosion diagram identified on archaeological artefacts provided from Glinet site

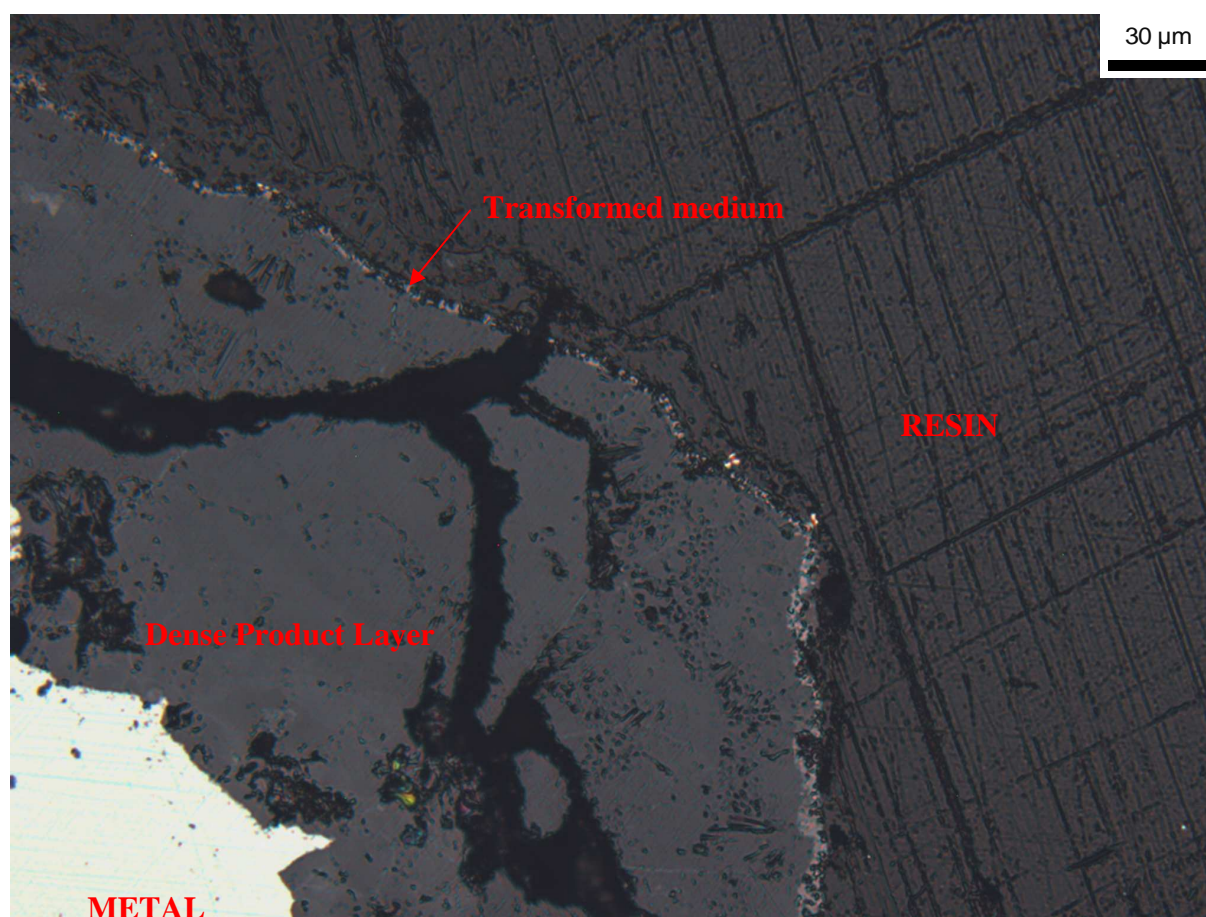


Fig. 2: Microphotograph of the transverse section on an archaeological artefact.



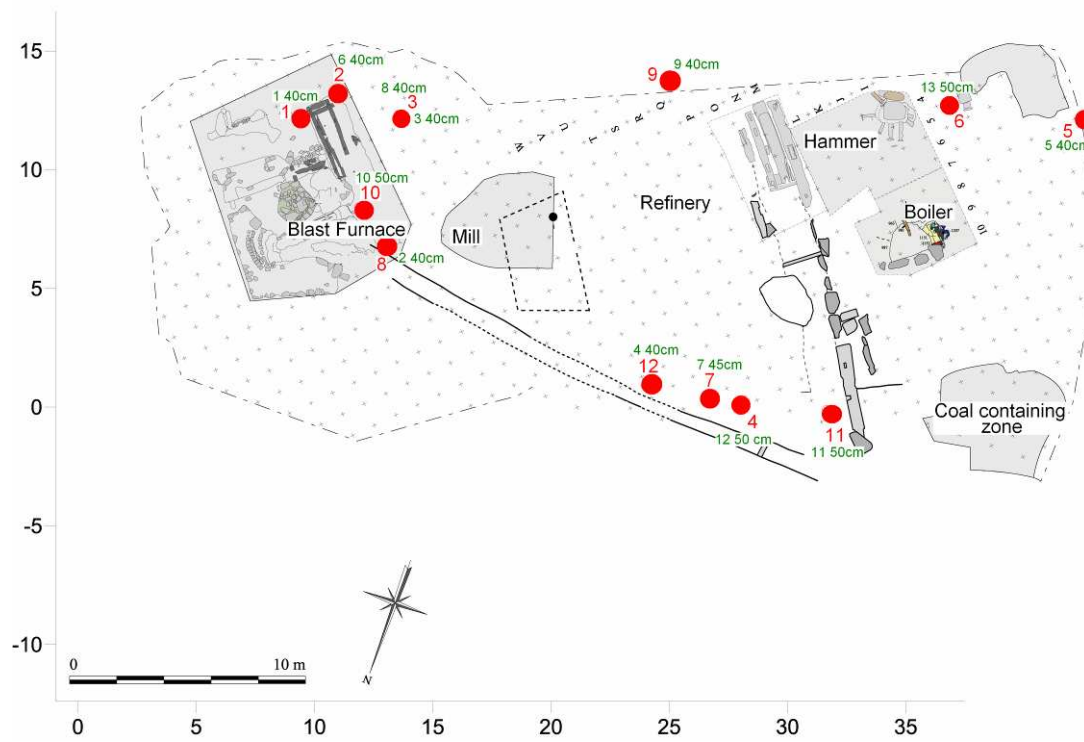
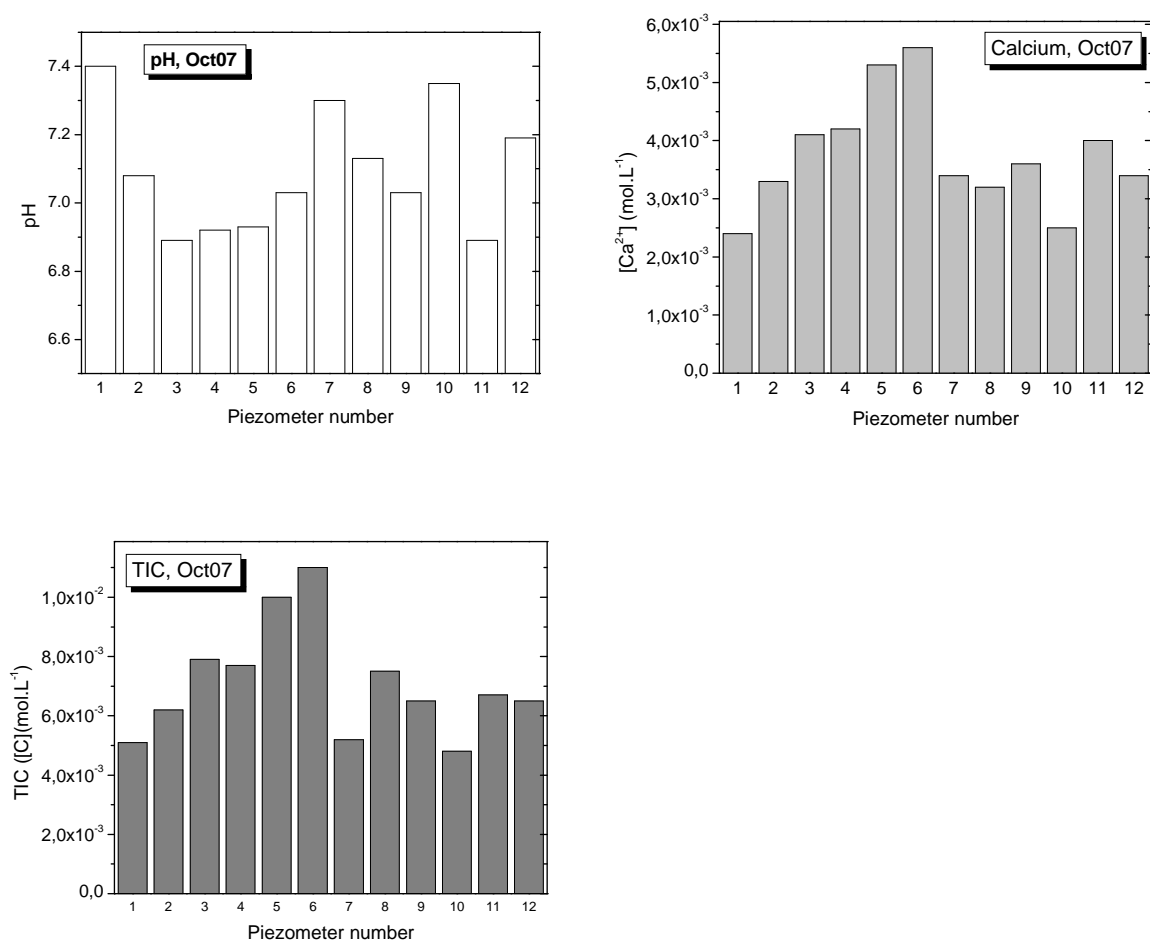
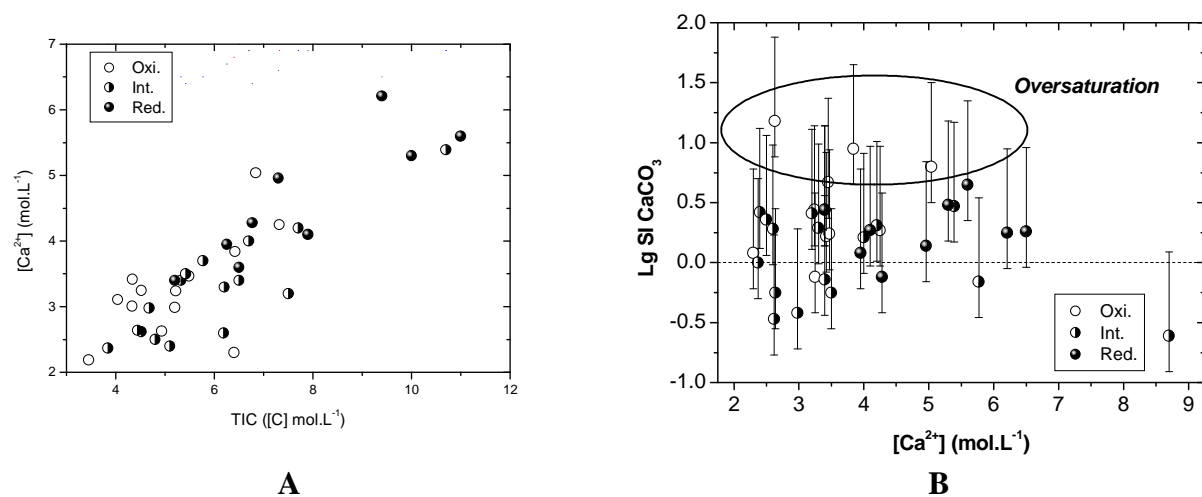


Fig. 3: Map of Glinet site indicating the piezometers and oxygen sensors location



**Fig. 4: pH,  $[Ca^{2+}]$  and total inorganic carbon measured in every piezometer in October 2007 sampling campaign**



**Fig. 5:** Comparison between total inorganic carbon and calcium amount (A) and calcite saturation index (B)

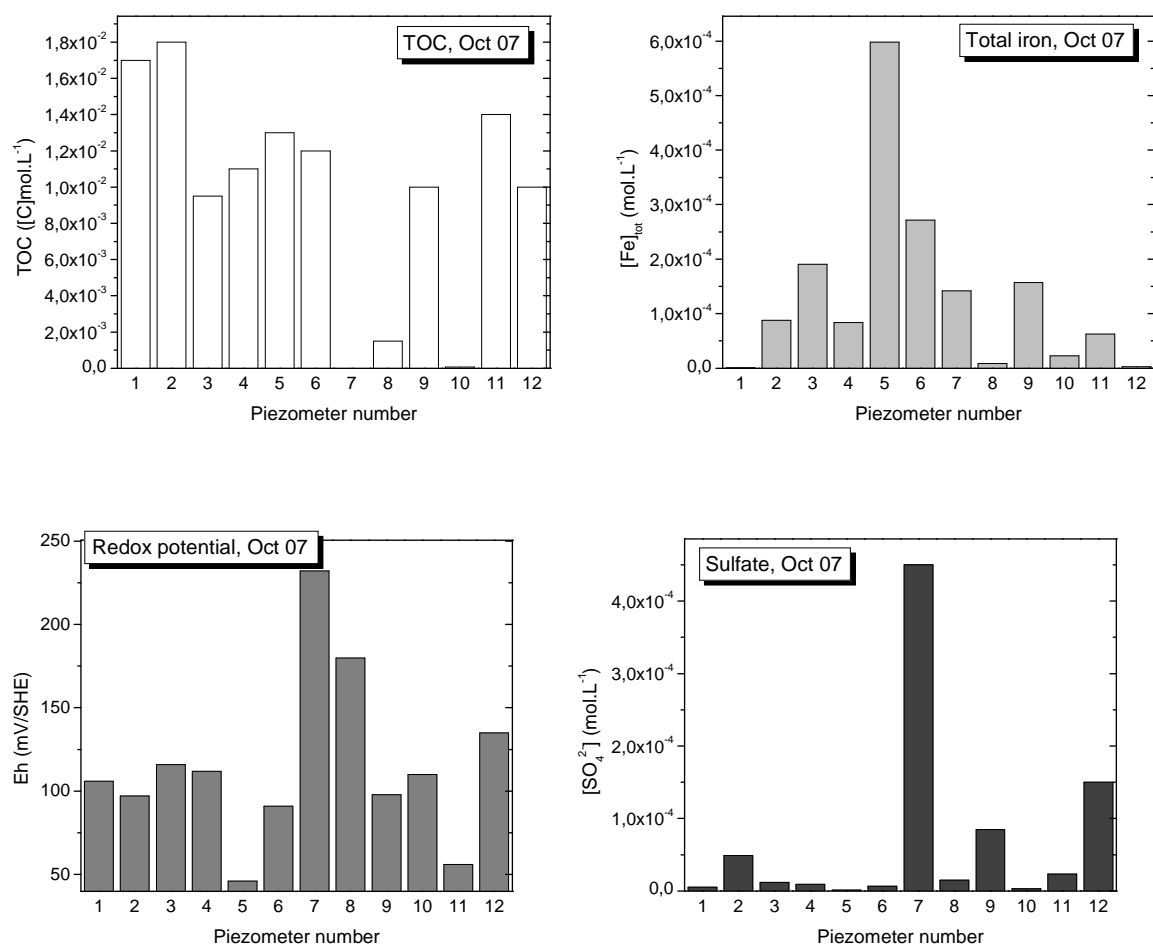
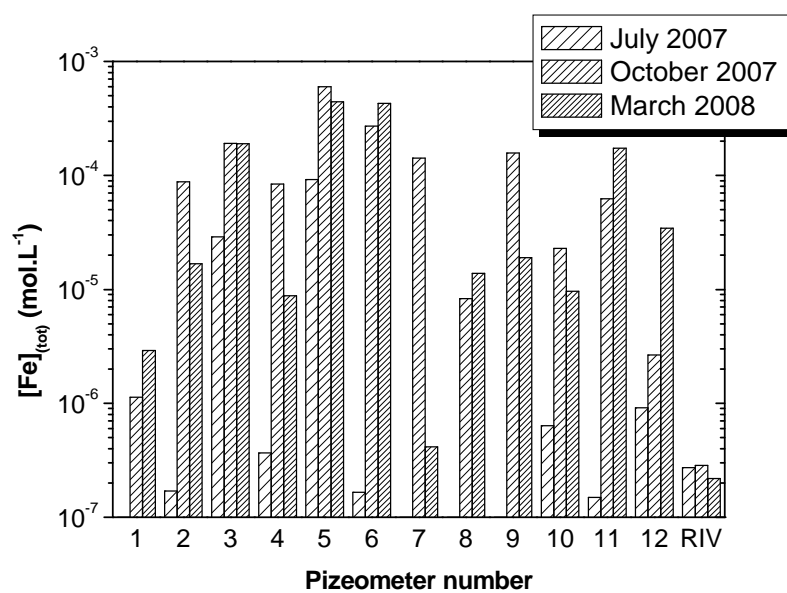
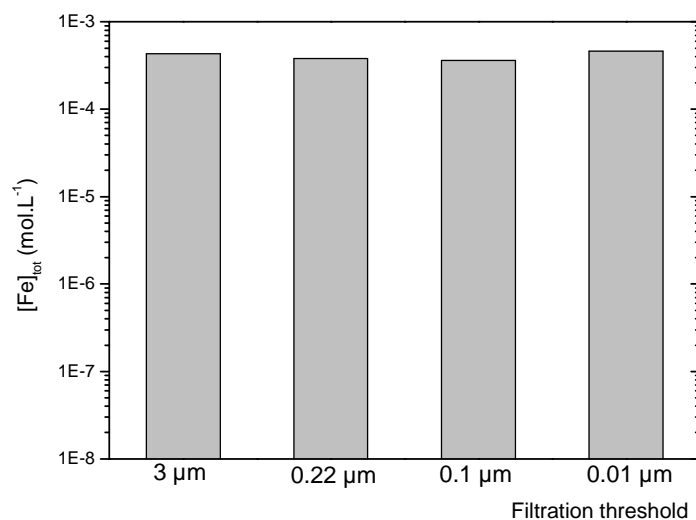


Fig. 6: Total organic carbon, Eh and [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] measured during the October 2007 campaign



A



B

Fig. 7:  $[Fe]_{tot}$  measured in each piezometer (A) , and  $[Fe]_{tot}$  measured in PZ05 measure in function of different filtration threshold during the October 2008 campaign (B)

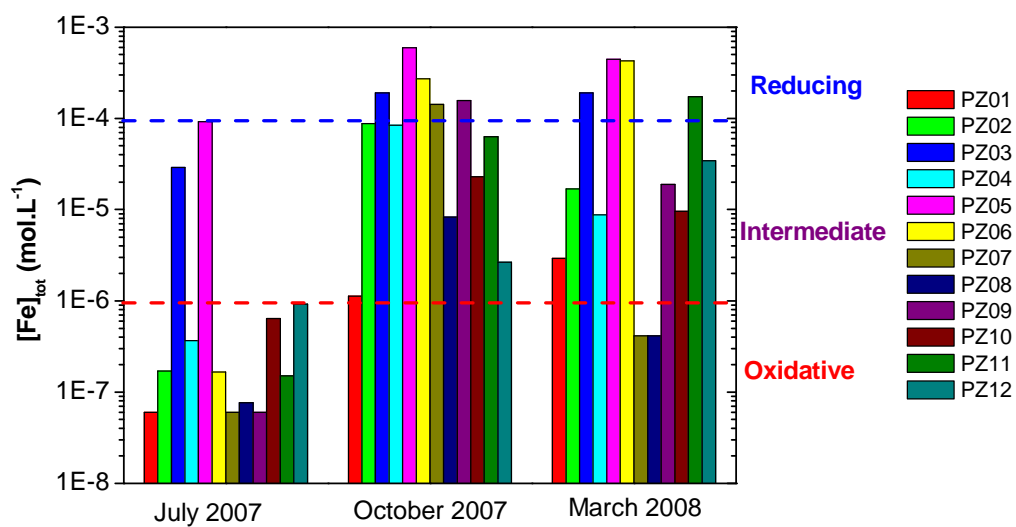
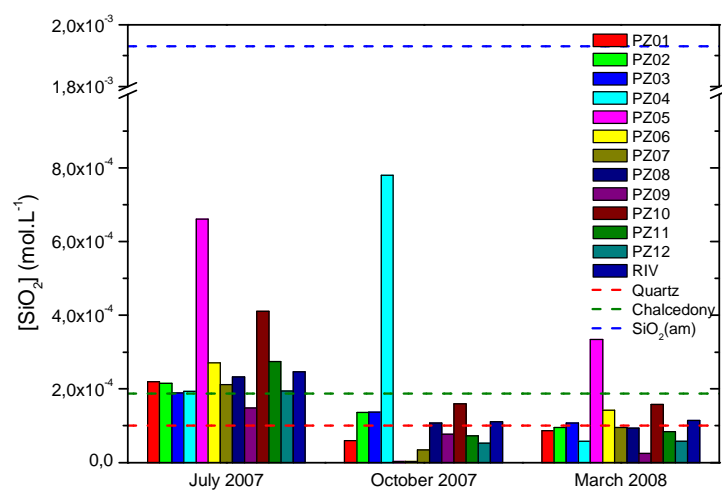


Fig. 8: Evolution of the iron amount versus time – discrimination of the piezometers types



**Fig. 9: Comparison between silicium amount and silica phases regarding to measurements campaigns**

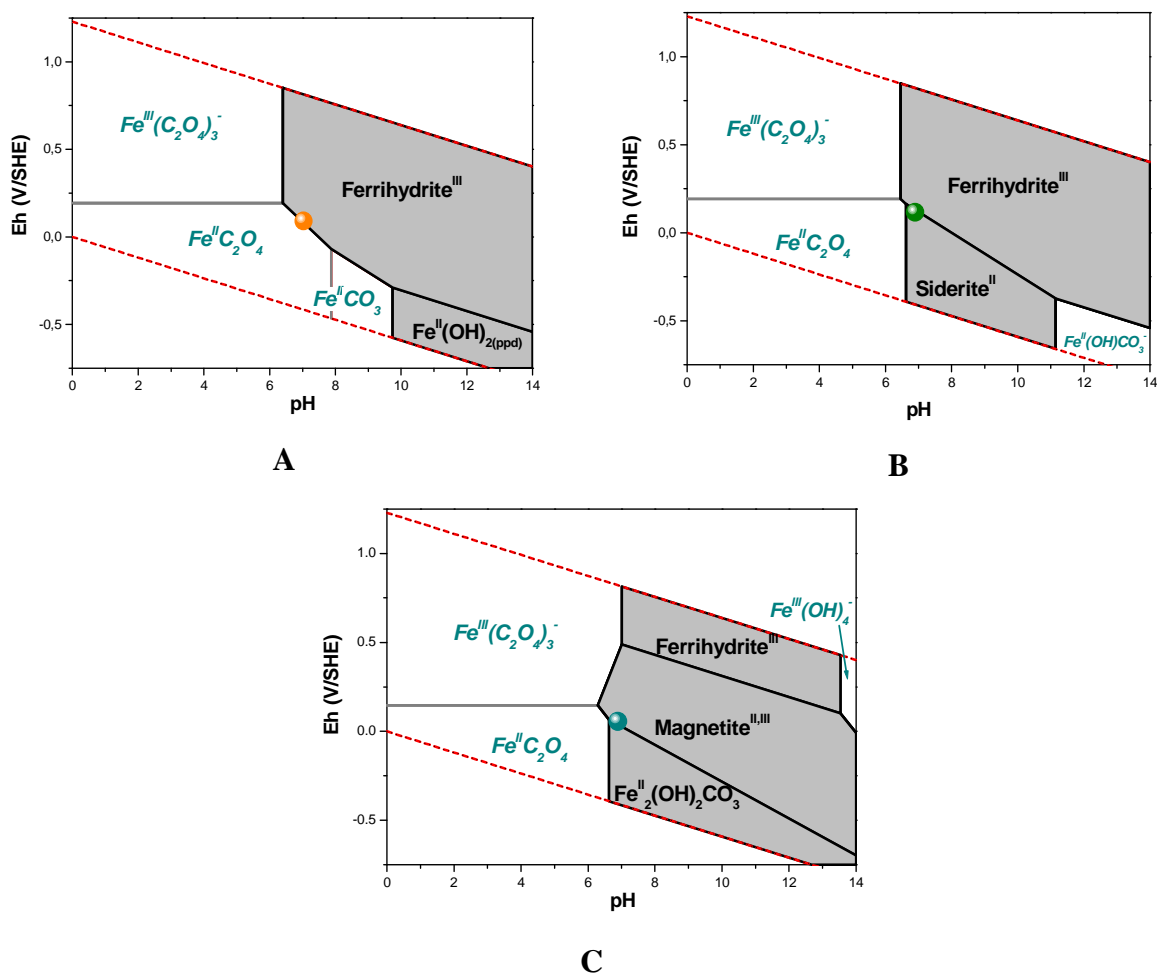


Fig. 10: Eh/pH diagrams for the piezometer 6, July 2007, illustrating the “oxidative” piezometer type,  $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 0.166 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{Alk} = 10.3 \text{ meq.L}^{-1}$  and  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 0.15 \text{ mmol.L}^{-1}$  (A), the piezometer 3, October 2007, illustrating the “intermediate” piezometer type  $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 191 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{Alk} = 8.7 \text{ meq.L}^{-1}$  and  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 4.25 \text{ mmol.L}^{-1}$  (B), piezometer 11, March 2008, illustrating the “reducing” piezometer type  $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 173 \text{ mmol.L}^{-1}$ ,  $\text{Alk} = 8.3 \text{ meq.L}^{-1}$  and  $[\text{C}_2\text{O}_4] = 2.06 \text{ mmol.L}^{-1}$  (C). Experimental Eh and pH are reported on each Eh-pH diagram.

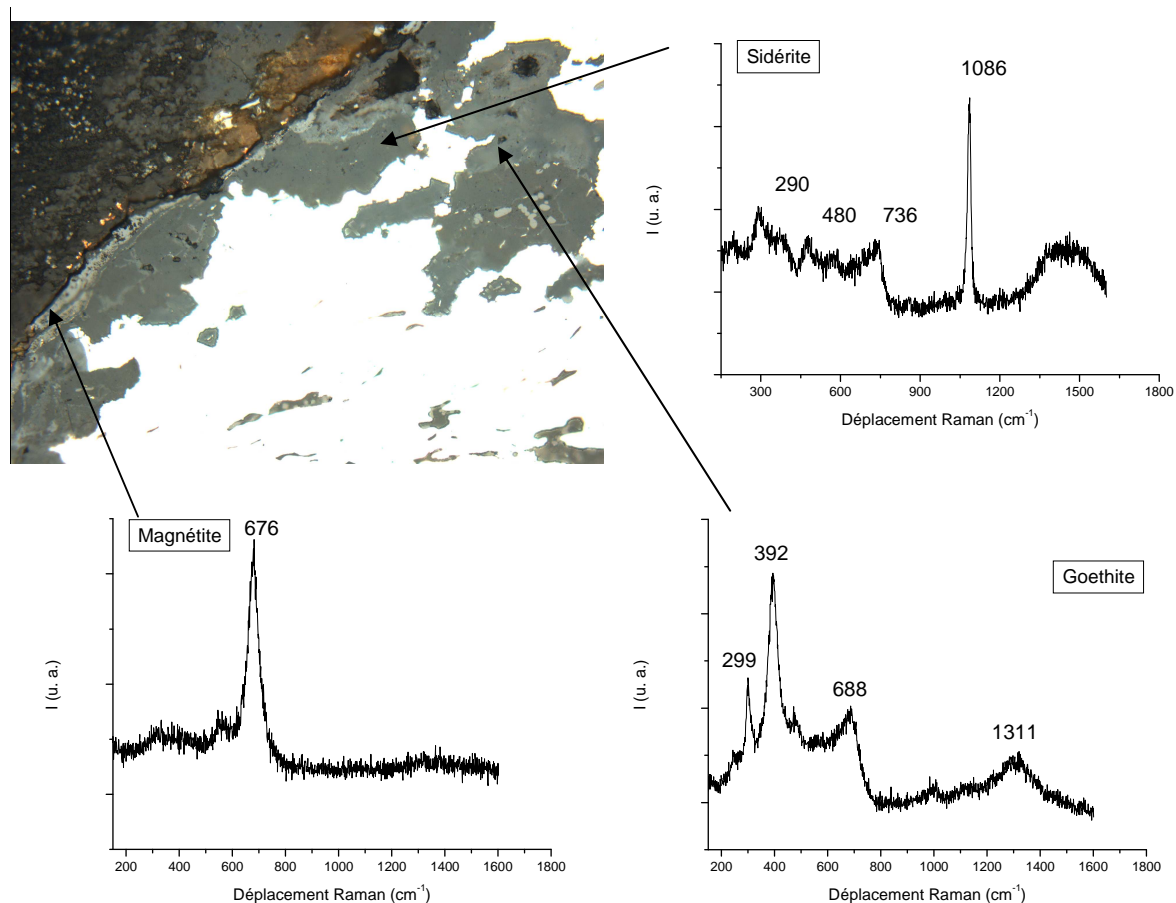




## **Annexe 2: Influence de l'imposition de potentiel sur la CPD**

Lors des expérimentations en milieu cuivrique effectuées sur certains objets, un potentiel cathodique de -250 mV par rapport au potentiel libre a été imposé sur les objets pendant une période allant de cinq jours à deux semaines. Afin d'évaluer les éventuelles transformations de phases ayant lieu lors de la manipulation, une partie A de l'échantillon GL07-30 a été découpée pour analyse en section transverse alors que la partie restante B du clou a été immergée en milieu cuivrique pendant deux semaines selon le protocole décrit précédemment. Sur la partie A, les phases identifiées en microspectrométrie Raman sont de la sidérite, de la chukanovite et des zones apparaissant plus claires en microscopie optique composées de magnétite.

La partie B a été préparée de façon à être isolée de tout contact avec l'air pouvant provoquer des transformations de phases, la seule étape qui n'a pas pu être effectuée à l'abri de l'air a été la sortie du clou de l'autoclave suite à l'expérience d'imposition de potentiel et sa mise en résine. Au terme de cette préparation, comme le présente la Figure 1, les trois mêmes phases que celles de la partie A de l'échantillon ont été identifiées dans la CPD avec en outre des nodules composés de goethite. La présence de cet oxy-hydroxyde de fer<sup>(III)</sup> pourrait être due à l'imposition d'un courant cathodique pendant une période relativement longue (2 semaines) sur l'objet.

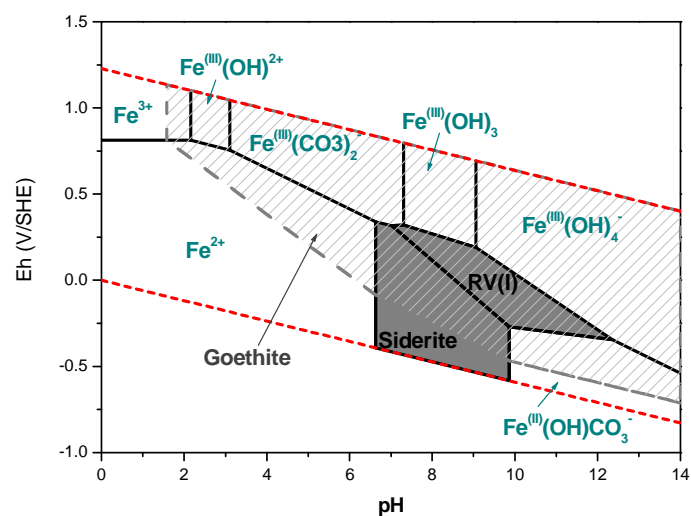


**Figure 1 : Microphotographie, et spectres Raman associés coupe transversale, GL07-30**

Etant donné que le milieu de remise en corrosion avait subi un dégazage prolongé, il est peu probable que la remise en corrosion du système ait provoqué la formation d'une phase de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  caractéristique d'une corrosion en milieu aérobie. La présence de goethite dans les produits de corrosion pourrait s'expliquer par la transformation d'un intermédiaire réactionnel contenant du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  qui se serait formé lors de l'imposition du courant cathodique. Lors de la remise à l'air pour la découpe de l'échantillon, l'oxydation de ce composé aurait formé de la goethite.

En outre, tous les objets appartenant au faciès 2 présenté dans le chapitre 4 et dont la couche de produits denses contenait des zones de goethite avaient subi au préalable une imposition de courant cathodique. Nous pouvons donc penser que la présence de goethite dans les produits de corrosion est due à cette manipulation. Une hypothèse cohérente serait celle de la formation de rouille verte carbonatée RV(I) de formule générale  $\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [x/n \text{ A}^{n-} \cdot m/n \text{ H}_2\text{O}]^{x-}$ . La Figure 2 présente le diagramme de Pourbaix extrait de la modélisation de l'eau synthétique utilisée en tant qu'électrolyte lors de l'imposition de courant cathodique. Il permet de voir qu'un pH localement plus élevé déplace l'équilibre vers la formation de rouille verte carbonatée. Or lors de l'imposition de courant cathodique,

la réduction de l'eau impose que des protons sont consommés, ce qui induit une augmentation locale de pH. En outre, lors de la remise à l'air de l'objet, la rouille verte instable peut s'oxyder en goethite.



**Figure 2 : Diagramme potentiel-pH, modélisation de l'eau synthétique utilisée pour l'imposition de courant cathodique en milieu cuivrique**

## **Annexe 3: Short English version**

The study will not be translated here as a whole. The aim is to present a synthesis of each chapter in order to give a general overview of the obtained results and of how they have been interpreted to propose corrosion mechanisms.

### **Ferrous archaeological analogues for the understanding of the long-term corrosion mechanisms in anoxic media**

#### **Introduction**

The understanding of very long term corrosion mechanisms of ferrous objects in burial media concerns several fields of application as civil engineering with the oil and gas industry, *in situ* conservation and preservation of archaeological artefacts and radioactive waste storage. Actually, on part of the archaeological sites, the extremely large number of items leads to keep them in their burial medium. In this context, it appears necessary on the one hand, to control the environmental conditions and on the other hand, to understand corrosion mechanisms expecting to happen. Several studies have been performed on artefacts provided from aerated environments. However, only few have been done on anoxic media, although this kind of environment is a common occurrence in archaeology for the sites where the *in situ* preservation is envisaged.

Besides, the French radioactive wastes storage management agency (ANDRA) plans to store high level radioactive wastes in a deep geological repository. To this purpose, a storage concept based on a multibarrier system has been proposed in France. Radioactive waste could be put in a metallic canister that could be stored in an argillite environment at a several hundred meter depth. Metallic containers used in this system must protect the environment and the human beings from the radiations sent out from the wastes during the first stage of this operative system. Consequently, they have to be efficient for a period of several thousands of years. Materials envisaged for the containers are low carbon steels. In the burial, the transitory period during which the system will be in oxidative conditions is expected to last at the most hundred years. As the reducing and anoxic period will last several thousands of years, it is admitted that the main cause of corrosion is induced by this second phase of the burial.

Determining the corrosion mechanisms occurring on the ferrous materials used for the conception of the containers and overcontainers has become necessary. To centralise the studies, the ANDRA has firstly setup a working group on corrosion. This group contains researchers in metallurgy, in electrochemistry and radiolysis. Within all the studies, some of them aim at getting data on corrosion with environmental parameters as close as possible to the one of the storage, others are based on modelling, and lastly, some of them aim at understanding specific phenomena. Since 2006, the ANDRA has chosen to centralise its scientific research in a laboratory group specialised on the glass/iron/clay system. This group aims at gathering the works of academic laboratories with industrial ones.

In these working groups, the studies are based on several approaches. On the one hand, extrapolations on long term behaviour are performed using laboratory simulations that last between few hours and at the most few years. Most of these studies are only based on an electrochemical approach. Nevertheless, these simulations allow taking into account the temperature elevation occurring during the vitrifying of the wastes. Besides, behaviour modelling is based on prediction calculus. This is obtained from semi-empirical data and needs to be validated. In these both approaches, one requires to get data on the very long term behaviour of items that have evolved in natural environments.

To this purpose, the ANDRA has started research programmes on the corrosion of buried archaeological items. Actually, these latter present both advantages of having evolved in a natural medium and of integrating the concept of long term alteration. Consequently they are considered as very long term corrosion analogues. However, the differences between the materials envisaged for the storage and the analogues must be taken into account. They are due to the material itself and the burial environment, so that they cannot be considered as corrosion homologues which would correspond to the same materiel evolving in the same environment for a long period. The different approaches appear to be complementary in order to reach the aim of proposing corrosion mechanisms. It allows integrating the influence of the temperature in laboratory simulation, to control the environment with the semi-empirical models and the long term period thanks to archaeological artefacts.

In other countries, such as Sweden or Switzerland, the use of archaeological analogues is also an approach that is getting more and more developed. In 1995, the first studies at the border between conservation/restoration field and radioactive wastes storage have been introduced by Miller's works [1]. In France, the PhD of Pons [2] and Neff [3] have allowed opening up the study of the archaeological artefacts in the context of the nuclear waste storage. Their work is based on an electrochemical approach on the corrosion layers formed on archaeological artefacts for Pons, and on solubility calculus of the phases identified in the corrosion layer for Neff. However, the items analysed

in these studies do not come from anoxic environments and their corrosion layouts correspond to an aerated medium. Since several years, the Archaeomaterials and Alteration Prediction Laboratory (LAPA) in the Interdisciplinary Service of Molecular Systems and Materials (SIS2M) has shown that archaeological and historical samples are not only tools enabling to validate the models but are also research tools to elucidate the long term corrosion mechanisms,. The methodology is based on the use of characterisation microbeam techniques adapted to the study of complex system, and on reaction markings.

The aim of this study is to carry on within the works on archaeological analogues and to target on the long term behaviour of items corroded in anoxic and waterlogged media. In this context, the study on **“the ferrous archaeological artefacts for the understating of long-term corrosion mechanisms in anoxic media”** has been developed. The aim of this study is to identify the iron corrosion mechanisms occurring in anoxic media using a fine characterisation of the corrosion system and a study of its properties through reaction markings.

This work will be divided into five chapters. In the first one, we will present the state of the art of iron corrosion in anoxic and waterlogged media. We will especially focus on the archaeological artefacts corrosion although most of them have been performed in aerated media. Moreover, the studies carried out in an anoxic medium in laboratory will be presented when they propose a corrosion mechanism. The limits of these different approaches will allow defining the questions that have lead to propose this study.

In the second chapter, the experimental approach setup to answer to the questions raised by the subject, the archaeological samples and the analytical techniques will be presented. The coupling of microbeam techniques allowing a fine characterisation of a complex and heterogeneous system and of recorroding experiments to study the reaction sites in the corrosion layer will be presented. Especially, the complementarities of these both tools will be highlighted.

The characterisation results of the system will be presented in the third chapter. It will be focused on the different parts of the corrosion system, from the environmental medium to the object. Moreover, a macroscopic study of the corrosion layer formed on the items will be presented.

In the fourth chapter, the data on the reactive properties of the corrosion layers will be developed and especially their behaviour during the cathodic process. In a first step, the electrochemical cathodic behaviour of the layer will be studied. Furthermore, a special care will be dedicated to recorroding experiments in marked media aiming at localising the reaction sites inside the corrosion layer.

All these data will be discussed in the last chapter. It will be divided into three main themes. Firstly, the corrosion rate will be evaluated from the observations and experiments performed on the items. Secondly, the phase's stability in the corrosion layer will be discussed regarding to thermodynamic equilibriums. And lastly, the compilation of the results will allow proposing a corrosion mechanism for ferrous objects immersed in anoxic and waterlogged soils.

## **Chapter 1: Bibliographic review on iron corrosion in anoxic media**

### **Studies on archaeological artefacts**

Table 1-2 presents the corrosion products identified on archaeological artefacts in selected studies concerning iron corrosion in soils.

Although they do not especially focus on anoxic corrosion, some studies have been dedicated to long term iron corrosion in soil. In her work, Neff [24] has defined a terminology for the corrosion system formed in an anoxic environment that can be transposed to the present study. The corrosion system is divided into four parts. The metallic matrix contains inclusions, linked to the forming of the object. Near this zone, the Dense Product Layer (DPL) contains corrosion products. It can be relatively thick on items buried for a period of several hundreds of years, to several hundred micrometers. Then, adherent to the dense product layer, the Transformed Medium (TM) contains markers from soil and is characterised by a high iron amount that gradually decreases from the DPL to the soil. The soil is the last part, surrounding the TM where iron evacuation due to the corrosion process has not influenced its composition. Moreover, some works are also of interest in the present study because they give a methodology that can be adapted to our corrosion systems. Actually, the characterisation of the corrosion system formed on the artefacts is performed on a cross section that allows having a general overview of the system [3, 26] and in some studies, reaction markers have been used to determine the reaction sites in the corrosion layer [70]. Furthermore, electrochemical tests have also been performed on archaeological artefacts [2].

Concerning the studies dealing with buried ferrous items in anoxic media, they reveal that the main corrosion products identified on the artefacts is siderite [4, 5, 74]. On some sites, sulphur compounds such as greigite have also been identified [73, 7, 10]. An interest of these studies is that on the one hand, the corrosion layer on the items have been characterised and on the other hand, the surrounding burial environment has been finely analysed.



## **Studies on “short term” corrosion in anoxic media**

Several studies have also been performed in laboratory. Although the corrosion layer formed in these studies are thin and have not been formed in a natural environment, the studies present the interest of proposing some mechanisms.

In the first stages of the corrosion process, depending on the temperature, the phases that can be formed from are ferrous hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  at room temperature [80, 86] or magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at a higher temperature [79, 81 – 85]. The electrolyte composition does also influence the corrosion product's formation. In carbonated environment, carbonated phases such as siderite  $\text{FeCO}_3$  [27, 48, 50, 93 – 94] and/or an iron hydroxycarbonate  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  are formed [50, 91 – 92].

## **Evaluation of the corrosion rate**

Table I-5 presents the corrosion rates measured on some ferrous samples that have evolved in anoxic media. The majority of the values are homogeneous, lower than  $1 \mu\text{m}/\text{year}$ . Furthermore, in some studies, a decrease of the corrosion rate between the first stages and the processes occurring at longer time has been identified [50, 101, 108, 110, 113]. The conclusion of the authors is that the layer thickness plays a role in the corrosion rate.

## **Corrosion mechanisms**

On some studies performed in laboratory, corrosion mechanisms have been proposed. In these hypotheses, the limiting step of the corrosion process is discussed depending on the corrosion layer properties, and especially its electronic properties and adherence to the metal. In the SKB report [114], the author proposes that the limiting step is due to the evacuation of  $\text{Fe}^{2+}$  or to  $\text{H}_2$  formation depending on the temperature. In his work, Bataillon proposes that the anodic process is due to the solid  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  transport through a thin magnetite layer formed at the surface of the metal [84]. For Smart [81, 100], the limiting step of the corrosion process is linked to the anodic process.

## **Aims of the study**

The bibliographic review shows that corrosion products formed in anoxic environments are linked to the electrolyte chemical composition. Actually, in several studies based on short term experiments one estimates that ferric hydroxide  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  is the main corrosion product formed. As this phase is not stable, it may transform into magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Moreover, in anoxic carbonated media, corrosion products that are expected to be formed are iron(II) carbonates, such as siderite  $\text{FeCO}_3$  and

an iron hydroxycarbonate also called chukanovite  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Furthermore, the occurrence of a passive layer at the metallic interface has not been clearly highlighted. Consequently, several mechanisms have been established, but most of them are based on a unique analytical tool based on electrochemistry without taking into account the phases formed inside the corrosion process. Moreover, these studies are often performed on “thin” corrosion layers, formed between a few minutes and a few ten years. As a result, data on long-term corrosion layers are missing.

The general aim of this study is to propose a corrosion mechanism occurring on ferrous archaeological artefacts that were buried in anoxic soils. The bibliographic synthesis has enabled to define two major parts in this work’s problematic. Corrosion mechanisms discussion highlighted the need of a fine characterisation of the corrosion system. In a first step, as it is described in the literature, there is a strong correlation between the electrolyte composition and the corrosion products formed in anoxic media. Therefore the characterisation of several samples coming from the same homogeneous site and with the same alteration conditions would be interesting. The burial environment has to be fine characterised. To provide a description of the corrosion system, a special care will be dedicated to the metallic interface in order to determine if there is a passive layer at the nanoscopic scale. Moreover, the corrosion mechanisms are expected to be linked to the electrons transport properties inside the dense product layer, the macroscopic resistivity of the system will be studied. Lastly, discussion on the corrosion mechanisms highlighted some needs to locate the reaction zones in the corrosion layer.

From this problematic, we can sum up the work’s approach in three points:

- First, one homogeneous archaeological site was selected as a reference site, where it was possible to monitor water chemistry.
- The samples have been characterised by coupling several analytical techniques to access morphological, elemental and structural information. The analyses went from the microscopic scale, to nanometric scale, with transmission electron microscopy on the metallic interface.
- Eventually, experiments have been designed to examine specific questions related to the reaction sites inside the corrosion layer. To this purpose, a special care has been dedicated to the cathodic reaction using reaction markers and electrochemical tests.

## Chapter 2: Analytical methodology and samples

The general methodology is exposed figure II-1. In a first step, the fine characterisation of the entire corrosion system is performed. It allows establishing a link between the corrosion layouts identified on the archaeological items and the burial environment measurements thanks to thermodynamic modelling that allows simulating phase's equilibriums and their formation conditions. Secondly, the data on the burial environment enable simulating in laboratory a synthetic solution with the same composition of the porewater to realise recorroding experiments in marked media. The use of these markers enables to identify the electrons consumption zones and the new-formed precipitation zones inside the DPL. Moreover, electrochemical experiments are performed on some archaeological samples to determine their cathodic behaviour. The compilation of all the results obtained from the experimental data enables to propose corrosion mechanisms.

In the approach used for the study, two parts can be distinguished: the corrosion system characterisation and the corrosion mechanisms identification with the special care dedicated to the cathodic reaction.

The samples corroded in natural conditions are complex due to the heterogeneity of the soil and to the multisecular corrosion period. To provide a fine characterisation of the entire corrosion system, a methodology adapted from the one used by Neff, Véga and Réguer has been setup (see figure II-2).

In a first step, the burial environment is characterised. To this purpose, *in situ* measurements are realised directly in the soil and in the porewater through piezometers installed on the archaeological site. *Ex situ* water analyses have also been performed to complete the burial medium characterisation. This part of the study needs the use of several analytical tools. However, the instrumentation setup will not be detailed here, details are presented in the annex part. Parallel to this study, items from the site are collected. To limit the influence of air, they are sampled with their surrounding soil, when possible and stored in absolute ethanol that enables to reduce phase's transformation due to the contact with air humidity.

Massive samples are analysed on transverse sections to allow observing the whole corrosion system, from the metallic part to the TM. After having embedded them into resin, they are ground with SiC paper under ethanol. On some items, a metallographic attack with Nital has allowed identifying the metallic matrix structure. Moreover, a special care has been dedicated to the TM where X-ray

Absorption microspectrometry under synchrotron source (XANES) has been performed, to determine iron oxidation state.

As a first step, observations performed with Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) enable to estimate the corrosion system morphology, measure thicknesses and detect the heterogeneities, cracks and pores. Then, secondly, elemental analyses are performed. To this purpose, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) is used on carbonated samples to detect the major elements in the system. Moreover, X-Ray microFluorescence (XRF) enables to decrease the detection limit of the heavy elements. This analytical step is followed by a structural characterisation based on a coupling of Raman microspectrometry and X-Ray microDiffraction (XRD). This last is performed on thin layer presenting a 100 micrometers thickness. Furthermore, to determine the occurrence of a passive layer located at the interface between the metal and the DPL, a nanometric scale study has been performed at this interface using Transmission Electron Microscopy (TEM) on a thin layer with a 100 nanometers thickness.

Lastly, on some samples, the electronic behaviour of the corrosion system has been studied. To this purpose, a specific experimental setup has been realised; the aim is to perform Electronic Impedance Spectroscopy (EIS) on an archaeological nail immersed in a mercury medium.

The coupling of resistivity measurements and of analyses of the morphology, elemental and structural properties of the corrosion system enables to propose corrosion diagrams on the phase's layouts formed in anoxic media. Moreover, thermodynamic modelling is used to justify the phase's formation in the system.

After the corrosion system has been described, the study of its properties is performed using an extensive work on the cathodic reaction. The methodology used to this purpose is described on figure II-3. Firstly, the electrochemical behaviour of the system is studied using a specific experimental device, which allows following the cathodic behaviour of an archaeological sample immersed in a saturated and marked medium. Furthermore, experiments in marked media are conducted. On the one hand, the sample's recorroding in a copper containing medium enables to identify the electron consumption sites in the corrosion layer. Finally, their recorroding in a deuterated solution allows identifying the new-formed precipitation sites.

### **Site and samples**

The site that was selected for the artefacts sampling and the characterisation of the burial environment is the archaeological site of Glinet. It was an old ironmaking from the 16<sup>th</sup> century

located in Normandy (France). It has been selected for several reasons. Firstly, part of this site is waterlogged due to the pondage located upstream to provide the water for the iron installations. In this zone, the soil presents a blue colour, characteristic of an anoxic environment. Lastly, several studies were already performed on items providing from this site and a partial characterisation of the burial medium has already been performed. The analytical study of some of the samples has revealed that phases that could form in anoxic media have been identified.

Sixteen nails provided from the site of Glinet have been sampled for analysis during two excavation campaigns performed in two years. The metallic substrate has been analysed by a metallographic attack on these nails. After polishing with SiC paper (80-4200) and diamond paste, the attacks have been realised. They allow revealing the presence of ferrite and carburized zones in the metal with differential dissolution of phases and heterogeneities (Figure II-6-A and B). It has allowed identifying the presence of steel with a ferritic-perlitic structure with a carbon amount between 0.05 and 0.5%. The metallographic characteristics of these items are in good agreement with the ones of previous studies performed on the artefacts of same archaeological site. Moreover, the heterogeneity of the metallic substrate does not seem to influence the corrosion phase's formation.

## **Chapter 3: Characterisation of the corrosion system**

This chapter has been divided in four sections: characterisation of the environment, microscopic study of the Transformed Medium and the Dense Product Layer, nanoscopic characterisation of the metallic interface and a last part dedicated to the macroscopic study of the electrical properties of the corrosion system.

### **Burial environment**

Piezometers have been installed at around one meter depth at twelve places of the archaeological site in order to follow the water composition evolution after the oxidative perturbation caused by their setup. Four measurements campaigns have been performed in 2007 and 2008. Besides, in October 2008, oxygen sensors have been setup at 40 centimetres depth near the piezometer location. Oxygen measurements have allowed identifying that most of the site is anoxic, under 40 centimetres depth. Furthermore, the iron concentration evolution in the water collected in the piezometers has enabled to identify that the soluble iron content increases with time, that is a direct indication of a return to anoxic conditions because the pH remains the same (see annex part). Lastly, the entire characterisation of the porewater chemistry has enabled to reveal calco-carbonated water. On some piezometers, a sulphur smell has been evidenced. Associated to high organic carbon content and

alkalinity, one should propose that the burial medium is characteristic of an anoxic reducing environment.

### **Transformed medium**

The TM definition introduced by Neff needs to be adapted to the one identified on the corrosion layer of the samples of this study. We can divide it into two parts. Near the DPL, a calcite zone is present, which thickness is between 1 and 50 micrometers. Besides, the external part of the TM is composed of markers from soil (quartz and calcite grains) associated to a high iron amount up to 40%wt. XANES experiments have allowed identifying that the iron oxidation state increases from the DPL to the soil; indeed, iron in the TM is present under a mixture of Fe<sup>(II)</sup> and Fe<sup>(III)</sup> phases.

### **Dense product layer**

The corroded zone presents various thicknesses, between 30 and 350 micrometers (see figure III-9) with a mean thickness of 118 micrometers for all the samples. The DPL is crossed by several cracks and pores parallel or perpendicular to the metal/DPL interface. Calcium, phosphorus and sulphur have been identified in the DPL as soil tracer elements (<4 %wt). Micro-XRD and micro-Raman characterisations indicate that the DPL is principally constituted of calcied carbonate species appearing dark grey zones on optical visualisation. The main phase has been identified as siderite FeCO<sub>3</sub>. Furthermore, an iron hydroxycarbonate, also called chukanovite Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> has been locally observed on zones located near the metallic interface. Besides, lighter grey zones have been identified as magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. On six samples, sulphur containing zones have been revealed using EDS. These zones have been characterised using Raman microspectroscopy as mackinawite FeS and partially oxidized mackinawite Fe<sup>(II)</sup><sub>1-x</sub>Fe<sup>(III)</sup><sub>x</sub>S.

The same phases were identified on each sample, but their layout changes in the DPL that it could influence the electrons transport properties of the entire layer. For this reason, the DPL diagrams have been divided into three types.

#### **- Corrosion diagram type 1 (figure III-20)**

The dark matrix is mainly composed of siderite and chukanovite. Moreover, there is a light layer located on the external part of the DPL that corresponds to magnetite. This layer is relatively thick (between five and thirteen micrometers) and regular around the corrosion layer. It can be interpreted to be the first layer formed during the corrosion processes. On some zones, a contact between this layer and the metallic substrate has been observed. On some samples, in addition to this thick magnetite layer, some magnetite zones have been identified inside the dark corrosion matrix.

- **Corrosion diagram type 2 (figure III-21)**

As in the type 1, the corrosion matrix is mainly composed of siderite. Moreover, some zones located near the metallic interface contain chukanovite. Inside the carbonate matrix, lighter magnetite zones (between 1 and 10 micrometers) have been identified from the metallic interface to the outer part of the corrosion layer.

- **Corrosion diagram type 3 (figure III-22)**

On one nail, the DPL was divided into two parts. Near the metallic interface, dark corrosion products with a thickness between 10 and 50 micrometers correspond to presence of siderite. Besides, located on the external part of the corrosion layer, a magnetite zone with a heterogeneous thickness between 20 and 500 micrometers is present. This phase contains cracks parallel and perpendicular to the DPL/TM interface and filled with calcite that appears darker on the optical microscopy.

### **Nanometric study of the metal/DPL interface**

TEM characterisation on the metallic interface has been performed on one sample to determine the occurrence of a passive layer. To this purpose, a “simple” corrosion layer mainly constituted of siderite (type 1) has been chosen. The electrons’ diffraction spectroscopy reveals that both metallic interface and the rest of the corrosion layer are composed of siderite. However, it was possible to compare the texture of the corrosion products located at around 20 nanometers of the metallic interface, to the one in the rest of the DPL. Near the metallic interface (figure III-25), the diffraction picture reveals that the interreticular distances correspond to rings, which could be an indication of a powder-like phase. In the rest of the DPL, the diffraction picture reveals spots that are due to the occurrence of a polycrystal presenting a specific orientation.

### **Macroscopic resistivity of the corrosion system**

The variability of the phase’s resistance constitutive of the corrosion layer associated to their heterogeneous distribution inside the DPL has highlighted the need to perform a macroscopic study of the electronic properties of the corrosion system. To this purpose, the resistivity of ten nails immersed in mercury has been measured thanks to EIS. On these items, three electronic behaviours have been identified and correlated to the corrosion diagrams characterised on the items: low, intermediate and highly resistive systems.

- **Low resistive system (figure III-26)**

On five samples, EIS has revealed a low resistance that has been expressed as a short circuit on their Nyquist diagrams. Consequently, it has not been possible to model the corrosion system by an

equivalent electrical circuit. The value of the polarisation resistance of the system has been determined between 1 and 10 ohms. This value is within the same range as the one of the electrical contacts caused by the seal between the metal and the electrical wire. Consequently, one can consider that the corrosion system do not oppose a resistance to the electrons' transport and is totally conductive.

All the samples presenting this kind of electronic properties have a corrosion diagram identified as the type 1. On these samples, several zones presenting a contact between the metal and the magnetite layer have been evidenced. Besides, on some zones, there is no transformed medium. Consequently, during the immersion in mercury, there is a contact between the mercury, the magnetite and the metal. For this reason, the macroscopic measurement is a short circuit.

- **Intermediate resistive system (figure III-28)**

On four nails, the Nyquist diagrams obtained with EIS measurements correspond to a loop with a polarisation resistance between 1100 and 7000 ohms.

Moreover, the modelling of this loop with a simple equivalent circuit (figure III-30) has been determined for each nail. The pseudo-capacitive value is low. This value could be induced by the electrical contacts between the constitutive elements of the system.

Most of the items presenting these electronic properties correspond to the type 2 corrosion layout. As in the case of the low resistive system zones without TM have been identified, on some part of the samples there is a contact between the DPL and the mercury during the measurements. However, one nail presents a corrosion diagram identified as the type 1, with connections between an outer thick magnetite layer and the metal at the micrometric scale. One should propose that a nanometric layer is located between the metal and the magnetite and induces this behaviour.

- **Highly resistive system (figure III-32)**

One nail presents an electrical behaviour different from the other ones. The modelling of its Nyquist diagram by a single loop reveals that its polarisation resistance is around 7 megaohms. The corrosion system identified on this nail corresponds to the type 3. A continuous calcite layer all around the DPL allows explaining the high resistivity behaviour.

## **Chapter 4: Study of the cathodic reaction**

This chapter is divided into three parts. The first one examines the electrochemical behaviour of the corrosion system during cathodic potential impositions, the second, the localisation of the



electron consumption sites in the DPL and finally, the last one, the localisation of the new-formed phases during the corrosion process.

### **Electrochemical behaviour of the dense product layer**

The electrochemical behaviour of the corrosion system on the nails presenting the type 2 corrosion layout and an intermediate resistance has been identified. To this purpose, current–potential curves have been drawn and have allowed determining the limiting step during the cathodic process.

#### **- Experimental protocol**

Nails are immersed in an autoclave containing a solution synthesised following the porewater chemistry measured on the archaeological site. The solution is desaerated and it is considered as anoxic. Chronoamperometric measurements allow following the current evolution while imposing a cathodic potential. Several cathodic potentials are imposed, to -250 mV under the corrosion potential value. To each plateau, the cathodic current undergoes a strong increase and slightly decreases to reach a constant value (figure IV-2). The slow evolution of the current stressed the fact that a direct classical current-potential curve could not be performed. After the last plateau has been imposed, the corrosion potential evolution is followed to ensure that it returns to its initial value, showing that the DPL has not undergone too many macroscopic disturbances.

#### **- Current – potential curves (figure IV-5)**

On four nails, the current–potential curves present a straight line, which means that there is a linear relationship between both parameters. This result has been interpreted as the fact that in this potential range, the limiting step of the cathodic reaction is linked to the electrons transport. However, the cathodic reaction occurring in the experiment has not been determined. It has been possible to calculate a polarisation resistance that has been compared to the one already obtained with EIS measurements in mercury. By both methods, the polarisation resistances are in the same range, at around 1 kilohm.

### **Localisation of the electron consumption sites**

#### **- Experimental protocol**

After having determined the electronic macroscopic behaviour of the corrosion system in mercury, a microscopic location of the electron consumption zones has been determined using specific tracers of the reactions. The tracer selected for this experiment is the  $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(0)}$  couple. It has a redox potential ( $E_{\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(0)}} = 0.33 \text{ V/ENH at } 25^\circ\text{C}$ ) near the one of the  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  couple involved in the corrosion process. The aim is to localise the reduction zones of  $\text{Cu}^{(\text{II})}$  into  $\text{Cu}^{(0)}$ : this could be an indicator of the electron consumption zones inside the DPL during the cathodic process. The

immersions are performed on nails in an anoxic synthetic solution with the same composition as the Glinet one, and containing  $10^{-4}$  moles.L<sup>-1</sup> of CuCl<sub>2</sub>. Two experiment conditions have been tested. The first consists in a 24 weeks immersion in the synthetic medium and the second in a shorter time immersion the nail being submitted to a cathodic potential.

Analyses of the electron consumption sites are performed on the archaeological artefacts presenting the corrosion system with the types 1 and 2, and on a ferrous electrode presenting a siderite corrosion layer. Copper reduction zones are identified using optical microscopy, SEM-EDS and micro-XRF. Moreover, to determine copper valence, micro-XRD and XANES are performed on selected zones.

**- Results on the nails with the type 1 corrosion layout**

One nail presenting the type 1 of corrosion layout is immersed into a copper containing solution under a cathodic potential. The occurrence of copper containing zones on the outer part of the DPL has been determined by optical microscope. The copper has deposited externally to the magnetite layer (figure IV-2). This result is in good agreement with the macroscopic experiments that show that electrons can be transported through the DPL up to the corrosion medium.

Furthermore, profiles using micro-XRF (figure IV-4) have not allowed identifying the occurrence of copper inside the DPL. This indicates that the DPL is so conductive that all the copper is reduced on the external zone.

**- Results on the nails with the type 2 corrosion layout**

On the nails containing the type 2 corrosion layout, optical microscopy has enabled to identify copper on the outer layer (figure IV-10), growing at the DPL/TM interface. Moreover, a micro-XRF profile performed on a synchrotron beamline has allowed determining the occurrence of copper containing zones up to 5 micrometers from the metallic interface (figure IV-11). In the analysed zones, XANES measurements have allowed establishing that copper is under the metallic state (figure IV-13).

On the item that has undergone an immersion in copper marked medium without a cathodic potential imposition, copper is only located on the external zone of the DPL. The use of micro-XRD has allowed determining that copper at this place has been reduced.

- **DPL composed of siderite**

The experiment has also been performed on a ferrous electrode presenting a corrosion layer of 20 micrometer thick composed of siderite. While imposing a cathodic reaction, copper reduces on the outer part of the corrosion layer. That indicates that siderite can transport electrons and is not insulating. The siderite formed on this electrode is likely to present a conductive behaviour that is in contradiction to the data collected from the literature.

### **Localisation of the new-formed phases inside the DPL**

- **Experimental protocol**

Nails presenting the type 2 corrosion system and a reference sample made of archaeological iron without corrosion layer are immersed in deuterium marked electrolyte with the same composition as the burial porewater. Immersion times are between 7 and 24 weeks. After each step, a characterisation on the surface of the reference sample shows that the siderite has formed. Moreover, the analyses of the DPL composition on the corroded archaeological samples allow determining that it has not undergone major transformations. To determine if corrosion processes has occurred, the presence of deuterium in the metallic substrate is studied by secondary ions mass spectrometry (SIMS). Then the distribution of the deuterium element inside the DPL is studied with nuclear microprobe. The use of the Raman microspectrometry allowed to localise the deuterated phases inside the corrosion layer.

- **Deuterium analyses in the metal**

The ratio between hydrogen and deuterium has been compared between the metallic substrate of a sample that was not exposed to a deuterated solution and of a sample that was immersed during 24 weeks in a deuterated electrolyte. It allows showing that the metal of the sample immersed in deuterium contains more deuterium than the one that was not exposed to a deuterated environment. Consequently, one should say that in the first sample, the recorroding reaction has occurred: water has been reduced and gaseous dihydrogen was formed.

- **Deuterium analyses in the DPL**

After 7 recorroding weeks in deuterated media, the analyses of deuterium with the nuclear microprobe reveal that the whole DPL contains deuterium (figure IV-20). Moreover, the zones of highest deuterium signal match with the one of lowest iron concentration (analyses performed using PIXE). Consequently, it seems that the deuterium distribution is correlated to the poral network of the DPL. However, no specific enrichment has been identified in the DPL.

After 24 recorroding weeks, it has been possible to identify a deuterium enrichment on the internal zone of the DPL. The enriched zone is of 15 micrometers thick (figure IV-21). Moreover, the deuterium enrichment corresponds to iron phases characterised parallel by Raman microspectroscopy (figure IV-22). Actually, Raman vibrations bands corresponding to OD stretching vibrations have been identified.

To conclude, two steps have been identified in the corrosion process. The first step is a hydration stage: water penetrates the DPL through pores and cracks. Then, the second one corresponds to water reduction, involving gaseous hydrogen production and the precipitation of the new-formed phases near the metallic interface.

## **Chapter 5: Discussion and prospects**

All these results have enabled to reveal the morphologic and structural complexity of the corrosion system developed on iron under saturated anaerobic conditions. Recorroding experiments in marked medium showed that this complexity conduct to show that the precipitation sites do not correspond to the electrons' consumption sites. Moreover, the electrochemical behaviour of the DPL under cathodic polarisation has revealed a resistive behaviour. The goal of this chapter is to discuss these results in order to propose a corrosion mechanism of ferrous objects exposed for long periods to an anoxic medium.

To present the discussion, the chapter will be divided into three parts. Firstly the corrosion rate of iron corroded in anoxic conditions during a multiseclar period will be calculated from the experimental data. These corrosion rates will then be compared to the ones proposed in the literature. Secondly, the phase's stability will be discussed regarding to the characterisation of the burial environment. And finally, phase's formation mechanisms will be proposed, in agreement with all the experimental results.

### **Estimation of the corrosion rate**

In this study, it has been possible to estimate the corrosion rate based on several observations and experimental data. Firstly, considering that the outer layer of magnetite corresponds to the original surface of the object, it has been possible to estimate the corrosion layer thickness on the items presenting the type 1 of corrosion layout. The average estimated corrosion rate is between 0.15 and 0.30  $\mu\text{m}/\text{year}$ . On the items with the corrosion type 1 and 2, the corrosion rate is estimated on a method based of the Pilling-Bedworth ratio. The obtained values are included between 0.07 and 0.26  $\mu\text{m}/\text{year}$ . This estimation corresponds to an underestimation of the corrosion rate. Actually, the iron

released in the TM has not been taken into account. Indeed it has not been possible to determine the TM thickness due to the high iron amount in the soil.

Besides, an instantaneous corrosion rate has been estimated based on the chronoamperometric measurements. As the current–potential curves indicate a linear relation between both parameters, it has been possible to extrapolate the current value at the corrosion potential. Then, using a Faraday law, the corrosion rate has been estimated. The calculation integrates the reactive metallic surface. However due to the surface roughness, it has not been possible to estimate it correctly, so that the corrosion rate has been overestimated. The corrosion rate evaluated for all the samples is between 1 and 50  $\mu\text{m}/\text{year}$ .

Thirdly, a corrosion rate has been estimated through recorroding in a deuterated solution experiments. Actually, it is possible to simulate the NRA spectrum in order to estimate the deuterium amount. This amount has been estimated in the DPL (deuterium baseline) and in a specific enriched zone. Assuming that the deuterium enrichment comes from the reaction of deuterated water with iron, one can calculate a corrosion rate. This method provides a corrosion rate between 0.06 and 0.08  $\mu\text{m}/\text{year}$ . This rate is an average on six months corrosion of one sample and can be considered as an instantaneous rate, regarding to its entire multisecular corrosion.

All the results are presented in the Table V-2. They have also been compared to the corrosion rates estimated on the one hand on ferrous objects presenting a thin corrosion layer (at the most formed during several years) in an anoxic environment and on the other hand to archaeological items provided by the site of Glinet and corroded both in aerated and anoxic conditions. On these artefacts, the corrosion rate is higher but remains within the same range. Concerning the objects corroded during a short period, their corrosion rate is close to the ones measured in the study. In all studies realised in anoxic media, the corrosion rate is under 1 micrometer per year. The corrosion rate estimated on the archaeological artefacts in this study is lower than the ones proposed in the literature. Furthermore the comparison of the average corrosion rate estimated from the thickness measurements is higher than the instantaneous one estimated through the recorroding experiments. These results are consistent with the fact that the presence of a thick corrosion layer can play a role in the corrosion mechanisms.

### **Phase's formation inside the corrosion system**

The corrosion layout's characterisation has allowed identifying the phases present in the TM and in the DPL. Besides, the burial environment has been fine studied. To explain the formation of these phases in the system, thermodynamic modelling has allowed identifying the equilibriums occurring in the porewater and their thermodynamic stability.

## - The TM

Two parts of the TM have been highlighted by the characterisation: an internal part composed of calcite and an outer zone that contains markers from soil. In this zone, iron is present under a concentration that can be up to 40%wt.

The modelling of the *in situ* conditions has revealed that the minerals in the TM are in agreement with thermodynamic predictions. Calcite and quartz could have been new-formed due to the porewater chemistry, or their formation could have influenced water chemistry. On the external part of the TM, iron has been identified as a mixture of iron<sup>(II)</sup> and iron<sup>(III)</sup>. Consequently, one can propose that magnetite is formed in the TM. This is consistent with the chemical composition of the burial environment. Furthermore, the presence of iron<sup>(III)</sup> species could be due to a phase's transformation occurring in the TM after the excavation of the samples.

Corrosion products formation induces a volume expand that can be estimated with the Pilling-Bedworth ratio (see table V-1). Although the magnetite layer located on the external part of the DPL presents some asperities, it is relatively regular around the metallic substrate and could correspond to the original surface of the nail. In order to preserve the original size of the artefact iron might migrate in the medium. Consequently, one can propose that the TM is formed during the first stages of the corrosion process.

## - The DPL

### o Magnetite

On nine samples, a thick (10 – 30 micrometers) magnetite layer has been identified on the outer part of the DPL. Its regular morphology let one think that it could correspond to the original surface of the nail. Then, it can be considered as the first phase formed in the DPL. Concerning its formation conditions, two hypotheses can be proposed.

In a first hypothesis, the magnetite layer could be induced by heat oxidation during the forming of the nails. Actually, in such processes, one expects to form wüstite FeO, magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and haematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as corrosion products. However, none of the two other phases has been identified in the DPL. This could be explained by the fact that they have been dissolved or that they have undergone a transformation in the burial environment. Actually, wüstite is unstable under aqueous conditions. Moreover, the thickness of the magnetite layer let one think that the forming step should last at least 45 minutes at 1000°C that represent a long time, regarding to the time needed to

form an object.

The second hypothesis is based on corrosion processes in aqueous media. Actually, the bibliographic study shows that magnetite is likely to be formed in a no or slightly carbonated electrolyte. Then, we can propose that the initial burial conditions were favourable to magnetite formation. The Pourbaix diagram performed on the Glinet site reveal that magnetite is stable under the site conditions (figure V-2). Moreover, a decrease of the carbonate concentration could cause an equilibrium displacement to reach magnetite stability. However, in the literature, the magnetite formed is expected to be protective, which is not the case of the one on the archaeological artefacts. Actually, the occurrence of corrosion products formed on the internal part of this layer reveals that it is permeable to water. To explain this behaviour, we can propose that stress induced by volume expand of the corrosion product's formation and of the soil could cause a cracking of the magnetite.

Whatever the selected hypotheses, several points must be remembered to propose a corrosion mechanism. The phase's layout inside the DPL shows that the magnetite layer is not protective. Moreover, the presence of inclusions inside the DPL reveals that the DPL growth evolves inside the metal. Then, the cracking of the magnetite induces that it is permeable to the electrolyte.

To be able to choose one of the two hypotheses, one could think about using Mössbauer spectroscopy to study the magnetite stoichiometry. Actually, the literature reveals that magnetite from mill scale present a  $\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$  stoichiometric ratio while the one formed from atmospheric corrosion does not have the same morphology.

On eleven samples, locally, in the DPL, some magnetite zones have been identified. As for the magnetite formed in the outer part of the DPL, local variations could have caused magnetite formation inside the DPL. Then, a lower carbonate content, a pH decrease or a redox potential increase could cause this phase's formation.

#### ○ Carbonate phases

Thermodynamic modelling performed on Glinet porewater shows that chukanovite is stable under the burial conditions (see figure V-3). However, siderite that is the major corrosion phase formed on the artefacts is not at the equilibrium with the water composition. This can be explained by several reasons. Firstly, a comparison of chukanovite and siderite predominance domains shows that they are both relatively similar although chukanovite domain is more extended. It is then possible that

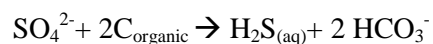
the burial conditions correspond to limit conditions where both phases can form. Moreover, no thermodynamic data is available in the literature on chukanovite formation. Consequently, the data of malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) that presents the same structure have been used. This approximation generates an uncertainty on the domain. Lastly, one must precise that thermodynamic data used for this modelling are the ones of pure phases. However, the calcium occurrence identified in the phases should influence their stability domain. Though all these approximation, the thermodynamic modelling is in good agreement with the phases formed in the corrosion system.

Whatever the identified corrosion layouts, chukanovite is present on the internal zone regarding to siderite. It can be explained by the following reason. The thermodynamic data of calcite, siderite and chukanovite show that their formation is strongly correlated to carbonate amount. Actually, calcite is less soluble than siderite that is less soluble than chukanovite. Consequently, the carbonate concentration gradient from the external to the internal zone induces that calcite, siderite and chukanovite are formed from outside to inside.

#### ○ Sulphur containing zones

Iron sulphur species have not been taken into account in the thermodynamic modelling to simplify the system. However, the measurements performed on site have allowed proposing few hypotheses on their formation.

Actually, in some piezometers where the *in situ* conditions are the most reducing and located near the sampling zone, a sulphur smell while the sampling, oxalate occurrence and a carbonate concentration over  $10^{-2}\text{M}$  have been identified. These results can be interpreted as sulphate-reducing bacteria activity, corresponding to the following simplified reaction:



Organic matter presence and sulphate consumption causes sulphur and carbonate production. Consequently, it imposes *in situ* reducing conditions with the catalytic action of sulphate-reducing bacteria. Sulphur phases could then have been formed by a more recent phase's transformation. Nevertheless, it is also possible that their formation was induced by local changes of the burial conditions during the plurisecular burial time.

To identify the influence of the sulphur species on the corrosion product formation, a special study dedicated to sulphur should be performed. In the burial medium, it would be interesting to measure sulphur amount and to integrate sulphur speciation in thermodynamic modelling. Preliminary



tests have already been performed but could not reach their goal due to interfering species. Moreover, SRB influence could be evaluated in introducing micro-organisms in the recorroding medium.

## **Corrosion mechanisms study**

### **- Corrosion layer resistance**

Whatever the corrosion system, the three same phases are present in the corrosion products but their organisation changes. It influences the resistance of the whole system.

In the type 1, where a magnetite layer is connected to the metallic interface, the DPL is conductive in mercury and copper is reduced outside this magnetite layer. In the type 3 of corrosion system, the corrosion system is highly resistive due to the occurrence of calcite all around the DPL.

In the case of the type 2, EIS in mercury shows that the resistivity of the corrosion system is intermediate. Moreover, immersions in copper electrolyte reveal that copper is reduced on the external part and everywhere in the corrosion layer. This behaviour should be induced by siderite itself where the possibility of transferring electrons should be considered. Actually, siderite formed in the corrosion process can contain a mixture of Fe<sup>(II)</sup> and Fe<sup>(III)</sup>, with the general formula Fe<sup>(II)</sup><sub>1-x</sub>Fe<sup>(III)</sup><sub>x</sub>CO<sub>3</sub>. The Fe<sup>(III)</sup> doping would then influence the electronic properties of this phase. This same hypothesis can be used to explain the fact that copper is reduced on the external part of a corrosion layer only constituted of siderite.

To go further, iron oxidation state in the carbonate phases should be locally analysed. On a thick corrosion layer, one can propose the use of Mössbauer spectroscopy. Moreover, micro-XANES can also be used with adapted references samples. However, the difficult point of these both techniques are induced by the size of the analysed zone for the Mössbauer spectroscopy and by the detection limit for the XANES. Thus, micro-XPS could be an adapted tool to locally determine iron(III) presence with a low detection limit. Furthermore, microscopic resistivity measurements can be performed on carbonate phases using an AFM probe. Global macroscopic behaviour of the DPL, as far as it is concerned, can be analysed using EIS with a Mott-Schottky treatment.

### **- Cathodic reactions' study**

An important part of the study is dedicated to the cathodic reaction. In this paragraph, we will discuss especially about the results of the chronoamperometric measurements.

### ○ Cathodic reaction identification

The cathodic reaction occurring during the corrosion process is the one of water reduction (1):



Actually, the experiments performed in deuterated media have shown that after 6 months without a potential application, deuterium is present in the metal. That implies that water has been reduced and gaseous hydrogen has been formed. Consequently, when imposing cathodic potentials, water reducing should have also occurred.

### ○ Cathodic reaction while chronoamperometric measurements

However, a concurrent reaction to the one of water reducing is likely to occur, namely the reduction of iron species (2):



On the corrosion layouts identified on the archaeological artefacts, the only phase that contains  $Fe^{(III)}$  is magnetite. We must then consider its possible reduction in a  $Fe^{(II)}$  containing phase. However, using a Pourbaix diagrams calculated in a carbonated solution (see figure V-8), magnetite is stable regarding the electrolyte composition. Although there are no data available on the local equilibriums, one can consider that magnetite is stable. Moreover, this phase is present as one of the major phases on the corrosion layer, after several hundreds of years. Consequently, one can propose that the major cathodic reaction involved in the corrosion process is water reduction. Furthermore, magnetite is at the equilibrium with  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions but these last are minor species in an anoxic solution. We can also consider that ferric ions are reduced in ferrous ions during the process. It would lead to an increase of  $Fe^{2+}$  concentration and cause the precipitation of iron carbonate.

However, a redox potential decrease would induce a change in the equilibrium. This one would be shifted to the domain of chukanovite or siderite. While a cathodic potential is imposed, one can think that soluble or precipitated  $Fe^{(III)}$  can be reduced in  $Fe^{(II)}$ . Nevertheless, the corrosion layers do not seem to have undergone transformations at a microscopic scale. To explain this, two hypotheses are proposed. The first one supposes that the reacting iron amount is too low to be detected on a heterogeneous transverse section. The second one stipulates that the formed phases are chemically unstable and retransform into magnetite after the end of the cathodic potential imposition.

To conclude, two points must be remembered. Firstly, while chronoamperometric measurements are performed, water reduction occurs and reaction (1) happens. However, the reaction (2) must also be considered as a concurrent reaction occurring in parallel to the first one. Then, we have to integrate this experimental artefact in our discussion.

- **Controlling step of the corrosion rate**

A literature review has allowed proposing several limiting steps. Most of them are connected to the anodic reaction. This study deals especially with the cathodic reaction, it has then been possible to identify several limiting step in this process. In both processes, water and iron(II) reduction, three limiting steps can be foreseen:

- A: Charge transfer corresponding to a kinetic constant of the reaction and implying a Butler-Volmer law.
- B: Mass transport implying a plateau on the current – potential curve
- C: Electron flux to the reaction surface, implying an ohmic relation between current and potential

All the possible limiting steps are presented in figure V-6. Chronoamperometric measurements clearly indicate an ohmic law between current and potential. This indicates that the cathodic reaction occurring in the experiment is linked to electron transfer.

- **Localisation of the precipitated zones inside the DPL**

○ **Cathodic process**

At the end of this study, to propose a corrosion mechanism in agreement with the experimental results, we can remind the main conclusions:

- All the kinetic data involved in the cathodic process present a higher rate than electron transfer.
- While cathodic potential is imposed, copper is principally reduced on the external zone of the DPL. Furthermore, it has also been detected in the DPL.
- Deuterium was found in the metal. It is under  $D^\bullet$  or  $D_2$  and its occurrence indicates that water reduction happens in a zone located near the metallic interface.

○ **Anodic process**

This work is mainly on the cathodic process. However, the location precipitated phases in the DPL can provide some data on the anodic reaction.

- Phase's precipitation occurs in the internal part of the DPL. This was evidenced by the identification of the corrosion layouts that indicates that the corrosion front progresses towards the metallic matrix regarding the external location of the magnetite layer formed during the first stages.
- Newformed phase's precipitation occurs at least at few micrometers of the metallic interface. This result was evidenced by recorroding experiments in deuterated solution. Furthermore, the texture changes at the metallic interface identified by TEM could also be interpreted as the occurrence of newformed phases at this interface.

Figure V-12 presents the diagram for the proposed mechanism. Electrons are produced from the metal oxidation. The DPL is not insulating but conductive, even if this conductivity is low. Consequently, the electrons can go through it and react everywhere in the layer (copper has been evidenced at, at least 5  $\mu\text{m}$  from the metallic interface). However, the cathodic ohmic behaviour of the DPL reveals that a possible water reduction at the metallic interface would be negligible comparing to the one happening in the entire DPL. Consequently, the ohmic behaviour can be explained by a decoupling of the cathodic and anodic reactions. This is because the reaction at the interface to the metal is negligible comparing to the one in the rest of the DPL, or because the reaction at this place does not happen (presence of a barrier layer).

Both hypotheses can be deepened. The densification of the poral network at the metal/DPL interface could lead to a decrease of the reactive surface in this zone. Actually, on items provided by the Glinet site, porosities have been evaluated in the DPL. These measurements have highlighted the existence of two pore sizes: micrometric and nanometric pores. These last could be mostly located at the metallic interface. The porosity variation could also be due to the one of the grain size highlighted with TEM characterisation. The water access to the metal would then be highly limited. One can also imagine that the pores could be totally obstructed so that an impermeable barrier is formed at the metal/DPL interface.

It is also possible to envisage that a gel-like phase is formed at the metallic interface when the sample is immersed in solution. This structure would limit the access of the electrolyte to the metal and would consequently impose a slow move of the species. This hypothesis of a gel formation has been developed by some authors.

Considering the anodic behaviour, figure V-13 presents a diagram showing the phase's precipitation inside the DPL. Iron source is located near the metallic interface. Consequently, iron is available in this zone to react with hydroxide and carbonate anions. Phases precipitate in the internal

part of the DPL, that explains the deuterium enrichment measured in this zone with the nuclear microprobe. However, NRA observations show that ferrous/ferric ions can have migrated through the corrosion layer to few micrometers of the metal/DPL interface. It indicates that the porosities are sufficiently opened there to allow this phenomenon. Nevertheless, this is not opposed to the precedent hypotheses. At the metallic interface, it would remain enough pores to allow iron evacuation but their reactive surface would be negligible compared to the one of the whole DPL pores.

To conclude, we can propose a corrosion mechanism on thick corrosion layers. Moreover, the predominance of the reactions in the DPL compared to the one at the metallic interface has lead us to propose several hypotheses that must be studied. In a first step, to study if the pores are connected to the metal, a study of the poral network should be performed coupled with conductivity measurements on the nails presenting the ohmic behaviour. On the one hand, the pores' distribution would be studied on this kind of samples and on the other hand, the conductivity could be measured between the metallic matrix and the mercury to determine if it accesses to the metal, when imposing an overpressure. Furthermore, it could be interested to study specifically the metallic interface. TEM characterisation on a sample should be enlarged to the study of other samples. Structural analyses with electron diffraction could also be completed by an EELS analyses on reference samples and on archaeological ones. Concerning the gel-like phase formation, its presence could be studied with XAS analyses. Especially, EXAFS has enabled to reveal the formation of a gel-like ferric gel as a hematite precursor in determining the interatomic distances between the iron atoms. The same kind of analyses could be performed on the DPL of archaeological artefacts in solution.

#### - **Reaction scenario**

To conclude this study, it has been possible to propose a long term corrosion mechanism. Moreover, the observations on the items have allowed to go further and to propose hypotheses on the phase's formation. In this paragraph, we discuss reaction scenario from the first stage of the burial to the multiseccular corrosion.

##### ○ **1st stage : corrosion of the metal**

- Magnetite formation by anoxic aqueous corrosion

If we consider that magnetite is formed in aqueous media, then the first stages of the process correspond to low carbonated conditions or less reducing. In this environment, metal corrosion can form a magnetite layer with the following reaction: (see figure V-14)



One can consider that this layer is firstly protective, as it is described in the literature. Consequently, the precipitation zones of the new formed phases are located on the external part of this layer.

In this first hypothesis, we consider that the first stages correspond to an anoxic step. If we consider that a first step is expected to be a transitory step in which the burial medium is aerated, phases that can form on the ferrous items are expected to contain  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . We can think that these phases should be dissolved when the burial environment will turn to reducing.

In a second step, the return of the system to the equilibrium after the disturbance caused by the burial of the object will lead to an increase of that the aqueous carbonate content because of the presence of calcite in the soil. It will induce the formation of a calcite layer on the external zone of the magnetite. This calcite layer could be caused by a microbial activity.



Calcite formation on the external zone of the magnetite layer will cause stress on this layer and induce its cracking. The access to the metal will then be possible for the carbonated electrolyte

- Magnetite formation by heat oxydation

The hypothesis in which magnetite is formed by heat oxydation before the burial would directly induce the formation of a cracked layer, permeable to the electrolyte.

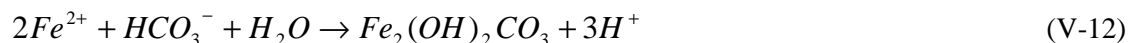
- Carbonated phase's formation

On some samples, the magnetite outer layer has not been evidenced. In this case, we can consider that in the first stages of the corrosion, the environmental conditions could be favourable to the formation of carbonated phases. Consequently, the corrosion process will happen as described in the second stage.

- **2nd step : Carbonated phase's precipitation**

The occurrence of carbonated phases in porewater will induce a change in the equilibrium. Depending on the local equilibriums, siderite, chukanovite or magnetite can form. Firstly, the corrosion will be present under scalloped form in the zones where the magnetite layer is cracked. Moreover, its cracking will also enable for the aqueous iron to be evacuated outside the DPL and to form the TM.





The more the magnetite layer is cracked, the less it becomes impermeable to the electrolyte. Consequently, the corrosion festoons join to form a corrosion layout more homogeneous. On some zones that could be less cracked, magnetite remains connected to the metal. This will induce a conductive macroscopic behaviour (corrosion layout: type 1).

○ **3rd step ; Long term corrosion**

Phases formed by iron corrosion will precipitate at the metallic interface because in this place, iron is available to react with anions. Beside, electrons can migrate through the layer and be consumed outside or inside the DPL.

## Conclusion

This study was performed to establish the iron anoxic corrosion mechanisms in a waterlogged medium and has been divided into two parts. The fine characterisation of the corrosion system developed on items provided from the archaeological site of Glinet has been performed in a first stage. Then, reaction sites in the corrosion layer have been identified with an approach based on electrochemical measurements and immersions in marked media.

Archaeological items were studied with a methodology adapted to complex and heterogeneous systems. Firstly, site porewater was characterized during several measurements campaigns. Secondly, an approach based on adapted analytical physico-chemical methods has allowed characterising at the micrometric scale the phases formed on the corrosion layouts. These methods have also lead to observe the interface between the metal and the corrosion layer at a nanometric scale. Then, the electronic macroscopic behaviour of the corrosion layer has been identified.

The burial environment characterisation has showed that the site is anoxic and waterlogged with calco-carbonic water. The transformed medium, locally present around the corrosion layer is constituted of two zones. Near the DPL, a calcite layer surrounds the sample. On the external zone of the TM, markers from soils are present, such as quartz or calcite grains, and a high iron amount (locally up to 40%<sub>wt</sub>). The corrosion layer is 118 micrometers thick on all the analysed samples. The layouts identified in the corrosion system present the same crystalline phases, mostly iron carbonates, but their distribution inside the layer changes. This can modify the electronic properties of the layer. Three layouts types have been identified and connected to resistivity measurements. In the first type, the DPL is mainly composed of siderite and locally, near the metallic interface, iron hydroxycarbonate. Moreover, a magnetite layer with a thickness between 10 and 30 micrometers has

been identified on the external zone of the corrosion layer. This layer is in contact with the metal that causes a short circuit when measuring the resistance of the system. The second layout type also contains a corrosion layer matrix mostly containing siderite and some iron hydroxycarbonate zones near the metallic interface. On these layouts, magnetite is present under nodule forms inside the carbonated corrosion matrix with some of them connected to the metal. The items presenting this type of layout have an intermediate resistance value, of around several thousands ohms. Two hypotheses can explain this behaviour. Firstly, the magnetite nodule network could allow the electrons' transport in the DPL. Secondly, the siderite formed in the DPL could be partially conductive. The third corrosion layouts presents siderite on its internal zone and magnetite on the external one, non connected to the metal. Moreover, a calcite layer surrounds the entire DPL, so that the corrosion system is highly resistive. At the nanometric scale, on a sample presenting the corrosion layout of the first type, the metallic interface has been characterised using transmission electron microscopy. It has revealed the presence of a 30 nanometer thick siderite layer, with a texture corresponding to thinner grains than the other zones in the DPL.

The studies concerning the corrosion system properties have been based on electrochemical analyses of the corrosion layer behaviour and the use of reaction markers. On the one hand, an electrochemical study of the items presenting the second corrosion type shows that the limiting step of the cathodic reaction is linked to the electron flux to the reactive surface. On the other hand, experiments involving copper salts reduction in the archaeological corrosion layer have allowed identifying that the electron consumption zones for these layouts are localized on the external zone and inside the DPL to at least 5 micrometers of the metallic interface. Concerning the precipitation zones of the phases during the corrosion process, they have been determined using a recorroding experiment in a calco-carbonated deuterated solution. The occurrence of deuterium in the metallic substrate has revealed that water reduction occurs in the experiment. Furthermore, after a 24 week recorrosion, a deuterium enrichment linked to the precipitation of corrosion products in the DPL has been identified in its internal zone, near the metallic interface.

With all these results, the discussion concerns the evaluation of the corrosion rate, the phase's stability and the proposition of corrosion mechanisms. On archaeological artefacts corroded during 400 years, the maximum corrosion rate has been estimated at 1  $\mu\text{m}/\text{year}$ . This value is lower than the ones proposed in the literature on items corroded during short periods (at the most few years). It seems then that the presence of a thick corrosion layer would play a role on the corrosion rate. The characterisation of the burial environment has enabled to model the thermodynamic equilibriums between porewater chemistry and precipitated phases. Results are in good agreement with the experimental data on the items. Phase's heterogeneity in the corrosion products has been attributed to redox potential and pH limit conditions between siderite, iron hydroxycarbonate and magnetite phases.



Furthermore, the occurrence of the magnetite layer on the external zone of the DPL has been discussed. After this study, although the origin of its formation has not been identified, it has been established that it is formed during the first stages of the metal oxidation. The recorroding experiments in marked media coupled to the electrochemical analyses have enabled to propose a corrosion mechanism in agreement with the experimental data. It involves a decoupling process between cathodic and anodic reaction sites. During the cathodic reaction, electrons are consumed everywhere in the corrosion layer. However, the process takes place mostly on the internal porous developed surface. Consequently, the electronic conduction of this internal layer imposes an ohmic cathodic reaction. In this hypothesis, it has been considered that the interfacial reaction is negligible compared to the one occurring in the porous developed surface. To justify this behaviour, one can imagine that the pores connected to the interface between the metal and the DPL could be partially obstructed. At this interface, a nanometric porous layer could limit the access to the electrolyte. We can also propose that a gel-like phase could form in solution that would limit the water access to the metallic surface. In the statement of accounts of this study, a reaction scenario has been proposed, from the first stages of the corrosion to a long term process.

To test the hypotheses, several prospects of this work can be proposed. The studies have allowed determining a first approach to the resistivity measurements on a system formed on a multisecular period. To complete these analyses, it seems interesting to study each phase separately. More specifically, the items presenting the second corrosion layout present an intermediate corrosion behaviour such as an electrochemical atypical behaviour. To determine if this is due to the occurrence of iron carbonates, it should be interesting to separate these phases and to let them undergo the same conductivity measurements analyses as the one performed on the entire corrosion system. In the same way, a local measurement of the conductivity would be rich in information. Furthermore, hypotheses have been proposed concerning the limiting step of the cathodic process. To deepen the performed experiments, the characterisation of the metallic interface could be further investigated on a larger number of samples. Moreover, as the reactive zones are linked to the electrolyte access in the DPL, it should be relevant to perform an advanced study of the poral network. One could propose to combine mercury porosimetry to conductivity measurements to define the porous distribution in the DPL and to study if they are connected to the metallic core.

This work has enabled to further the research in the corrosion mechanisms of ferrous items in an anoxic medium. The use of archaeological artefacts has allowed identifying the corrosion process on an already formed corrosion layer. The latter seems to play a role on the corrosion rate. It is then possible that the limiting step of the corrosion process is influenced by the corrosion layer thickness. Furthermore, electrochemical and electronic properties of the corrosion system could not have been evidenced on a thin corrosion layer formed in laboratory experiments. Consequently, the study of

archaeological analogues in the context of the long term anoxic corrosion of ferrous items is relevant. The whole data obtained in the context of this work should be integrated in models concerning the behaviour of buried ferrous items, as it has been already done for the studies performed in aerated soils, in atmospheric medium and in hydraulic binding. The use of archaeological analogues is then an essential approach to predict the long term corrosion of ferrous materials, highly complementary to laboratory short term simulations.

## Figures

|   |    |
|---|----|
| <i>Figure I 1: Proposed system for the radioactive waste storage</i>  | 13 |
| <i>Figure I 2: Burial conditions evolution with time [18]</i>   | 14 |
| <i>Figure I 3: Complementarity of the approaches to study iron corrosion in the context of the nuclear waste storage</i>  | 15 |
| <i>Figure I 4: Potential – pH diagram of the Fe-C-H<sub>2</sub>O system for [Fe] = 10<sup>-5</sup>M and [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 10<sup>-2</sup>M, [28]</i>  | 19 |
| <i>Figure I 5: Terminology applied by Neff [24] for a cross section of a corrosion system formed in a burial environment</i>  | 24 |
| <i>Figure I 6: General map of the archaeological site of Glinet, solid line = burial medium analyses zone, dotted line = sampling zone [26]</i>   | 27 |
| <i>Figure I 7: SRB metabolism [99]</i>  | 34 |
| <i>Figure I 8: Limiting steps of iron corrosion in anoxic media envisaged in the SKB report [14]</i>  | 40 |
| <i>Figure II 1: Diagram of the developed methodology to understand corrosion mechanisms in anoxic media</i>   | 49 |
| <i>Figure II 2: Diagram of the protocol to characterise the corrosion system, from the burial environment to the object</i>   | 51 |
| <i>Figure II 3: Diagram of the protocol to study the cathodic reaction</i>  | 52 |
| <i>Figure II 4: Photograph of the blast furnace, photograph of a beam located near the sampling zones, archaeological site of Glinet</i>  | 53 |
| <i>Figure II 5: Sample GL07-45, provided from the archaeological site of Glinet, 2007</i>   | 54 |
| <i>Figure II 6: Optical microphotograph, metallography performed on nails, A= ferrite, carbon amount &lt; 0.05 % (Nital attack), B= ferrite-perlitic layout, carbon amount = 0.4 % (Nital attack), C= Phosphor (revealed by Oberhoffer product)</i> | 54 |
| <i>Figure II 7: Optical microphotograph, inclusions in the metallic matrix, GL07-30</i>   | 55 |
| <i>Figure II 8: Photograph of the microbeam device used for the X-ray detection</i>   | 61 |
| <i>Figure II 9: Example of diffraction picture obtained on the image plate</i>  | 62 |
| <i>Figure II 10: Microphotograph performed with the FIB of the thin layer realised on the sample GL08-16</i>  | 65 |
| <i>Figure II 11: Creation of an electrical contact on a nail</i>  | 68 |
| <i>Figure II 12: Nail with the metal connected to a wire, electrochemical impedance spectroscopy device</i>   | 69 |
| <i>Figure II 13: Potential – pH diagram of the synthetic water</i>  | 71 |
| <i>Figure II 14: High frequency Nyquist diagram on the nail GL07-44 immersed in a synthetic solution</i>  | 71 |
| <i>Figure II 15: Evolution of the current with time for a potential imposition</i>  | 72 |
| <i>Figure II 16: Diagram and photograph of the device used for the immersion in a marked medium</i>   | 74 |
| <i>Figure II 17: Diagram and photograph of the device used for the electrochemical tests in an anoxic medium</i>  | 75 |
| <i>Figure II 18: Diagram presenting the analyses with the nuclear microprobe</i>  | 77 |
| <i>Figure II 19: PIXE spectrum on a corroded zone (sample GL07-29 immersed in a deuterated solution during 7 weeks)</i>   | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure II 20: NRA spectrum on a corroded zone (sample GL07-29 immersed in a deuterated solution during 7 weeks)  | 79  |
| Figure II 21: Deuterium map, corroded zone, GL07-29 immersed in a deuterated solution during 7 weeks   | 79  |
| Figure II 22: Comparison of the experimental and simulated spectra, graphite target and sample GL07-32-B immersed in a deuterated medium   | 80  |
| Figure II 23: Raman spectrum of chukanovite and magnetite formed on an iron disk   | 81  |
| Figure II 24: Raman spectra of chukanovite formed in $H_2O = 100\%$ and $D_2O = 100\%$ , vibrations zones of OD and OH for different $D_2O/H_2O$ ratios  | 82  |
| Figure III 1: Piezometer and oxygen sensor map on the archaeological site of Glinet, sampling zone   | 87  |
| Figure III 2: Total iron evolution in all the piezometers  | 88  |
| Figure III 3: A=Optical microphotograph, TM, cross section GL08-13, B= EDS analysis of a calcite grain, C= associated Raman spectrum   | 90  |
| Figure III 4: Elemental profile (EDS), GL08-16   | 91  |
| Figure III 5: SEM microphotograph, secondary electrons and X-ray map associated to the zones, cross section GL08-18, A= Raman spectrum on the calcite layer, B= EDS spectrum on the external zone of the TM                                  | 92  |
| Figure III 6: SEM microphotograph, backscattering electrons X-ray map associated to the zones, cross section GL08-17   | 93  |
| Figure III 7: Optical microphotograph and location of the XANES analysed zones at the Fe K-edge, cross section GL08-17   | 94  |
| Figure III 8: A = Profile of the position of iron signal position from the DPL to the TM, determined by the derivative maxima, GL08-17, B = XANES spectra on the points 1, 4, 6 and 9 and siderite, magnetite and goethite                   | 95  |
| Figure III 9: Average thickness of the DPL measured with optical microscopy, the dotted line corresponds to the average value on the whole samples   | 96  |
| Figure III 10: Optical microphotograph of a localised corrosion zone, cross section GL07-32  | 97  |
| Figure III 11: Optical microphotograph of an inclusion in the DPL, cross section GL08-17   | 97  |
| Figure III 12: Optical microphotograph presenting the whole DPL, cross section GL07-50   | 98  |
| Figure III 13: Optical microphotograph presenting the whole DPL, cross section GL07-30   | 99  |
| Figure III 14: Optical microphotograph, cross section GL07-50, Raman spectra (A and B) and associated microdiffractograms (C and D), iron(II) carbonates, A and C= iron hydroxycarbonate: JCPDS 33-0650 and B and D= siderite: JCPDS 29-0696 | 100 |
| Figure III 15: Optical microphotograph of a light zone on the DPL, cross section GL08-18, A= Raman spectrum and B= associated EDS spectrum   | 101 |
| Figure III 16: Optical microphotographs, cross section, A = GL08-13, B= GL07-35  | 102 |
| Figure III 17: SEM microphotograph, backscattering electrons, cross section GL08-16  | 102 |
| Figure III 18: SEM microphotograph, secondary electrons on a sulphur-containing zone, and associated X-ray map, cross section GL07-43  | 103 |
| Figure III 19: Optical microphotograph and associated Raman spectra, cross section GL07-43, A = partially oxidised mackinawite, B= mackinawite   | 104 |
| Figure III 20: Diagram of the type 1 corrosion layout  | 105 |
| Figure III 21: Diagram of the type 2 corrosion layout  | 106 |
| Figure III 22: Diagram of the type 3 corrosion layout  | 107 |
| Figure III 23: A= FIB microphotograph on a thin layer realised on the sample GL08-16, B= localization diagram of the thin layer  | 108 |
| Figure III 24: TEM microphotograph, metal/DPL interface, GL08-16   | 108 |
| Figure III 25: TEM photograph and electron diffraction pictures associated to zones 1, 2 and 3, GL08-16  | 109 |
| Figure III 26: Nyquist diagrams, DPL presenting a low resistance   | 112 |
| Figure III 27: Optical microphotograph, contact zone between $Fe_3O_4$ and metal, cross section GL07-35  | 112 |
| Figure III 28: Nyquist diagrams, DPL presenting en intermediate resistance   | 113 |
| Figure III 29: Electrical equivalent diagram $R_{sol} - (R_t // C)$  | 113 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure III 30: Electrical equivalent diagram with CPE  | 114 |
| Figure III 31: Compared impedance diagrams (experimental/model) GL08-18  | 115 |
| Figure III 32: Compared impedance diagrams (experimental/model) whole system DPL – TM, GL08-17   | 116 |
| Figure IV 1: Corrosion potential evolution with time, solution degassing, GL08-14  | 123 |
| Figure IV 2: Cathodic current evolution with time after imposing different potential values, GL08-14   | 124 |
| Figure IV 3: Corrosion potential evolution with time, after cathodic potential imposition, GL08-14   | 124 |
| Figure IV 4: Extrapolated $I = f(E)$ curves from the chronoamperometric measurements, A= GL08-18, B= GL08-14, C= GL08-15, D= GL07-30   | 125 |
| Figure IV 5: Current – potential curves (absolute values) depending on the limiting steps of the cathodic processes, A= charge transfer kinetics, B= species diffusion, C= electron transport  | 125 |
| Figure IV 6: SEM microphotograph, secondary and backscattering electrons, associated X-ray map, sample surface GL08-16   | 129 |
| Figure IV 7: Optical microphotographs, copper zones, cross section GL08-16   | 130 |
| Figure IV 8: SEM microphotograph, backscattering electrons and associated X-ray map, cross section GL08-16   | 131 |
| Figure IV 9: Optical microphotograph, cross section G08-16 and iron and copper concentrations profile realised from the intensity of the Ka line, micro-XRF, A= zone from the metal to the TM, B= zone close to the metallic interface (beam size $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ , DiffAbs Soleil) | 132 |
| Figure IV 10: Optical microphotographs, copper zones, cross section GL08-18 and GL08-15  | 133 |
| Figure IV 11: Optical microphotographs, cross section G08-18 and iron and copper concentrations profile realised from the intensity of the Ka line, micro-XRF, zone from the metal to the TM, B= zone close to the metallic interface (beam size $7 \times 5 \mu\text{m}^2$ , DiffAbs Soleil)  | 134 |
| Figure IV 12: Optical microphotograph presenting the XANES analyses zones, cross section GL08-18   | 135 |
| Figure IV 13: A= XANES spectra points 1 and 2 and reference powders, B= Comparison of the copper signal position, References / Points 1 and 2 on cross section GL08-18 (beam size $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ , SUL-X ANKA)   | 136 |
| Figure IV 14: SEM microphotograph, secondary electrons and X-ray map, cross section GL08-12  | 137 |
| Figure IV 15: Optical microphotograph, cross section G08-12 and iron and copper concentrations profile realised from the intensity of the Ka line, micro-XRF, zone from the metal to the TM, B= zone close to the metallic interface (beam size $50 \times 30 \mu\text{m}^2$ , LAPA)           | 138 |
| Figure IV 16: Microdiffractogram, copper, goethite and calcite zone, cross section GL08-12   | 139 |
| Figure IV 17: SEM microphotograph, associated Raman spectrum and EDS, cross section, iron electrode corroded in an anoxic medium   | 140 |
| Figure IV 18: SEM microphotograph, backscattering electrons and X-ray map, cross section, iron electrode corroded in an anoxic medium  | 141 |
| Figure IV 19: Optical microphotograph, cross section GL07-29   | 143 |
| Figure IV 20: Optical microphotograph, extracted map from the PIXE and NRA analyses, cross section GL07-29 after 7 weeks in a $\text{D}_2\text{O}$ solution, colour scale (a. u.)  | 146 |
| Figure IV 21: Optical microphotograph, extracted map from the PIXE and NRA analyses, cross section GL07-32-B after 24 weeks in a $\text{D}_2\text{O}$ solution, colour scale (a. u.), normalised spectra on the zones 1 and 2  | 147 |
| Figure IV 22: Raman spectra of chukanovite, DPL of the sample GL07-32-B and synthetic phases, 100% $\text{H}_2\text{O}$ and $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}=10\%$   | 148 |
| Figure IV 23: Results from the corrosion layer properties and the study of the cathodic reaction   | 150 |
| Figure V 1: Extrapolation diagram of the corrosion potential value and Faraday law   | 156 |
| Figure V 2: SEM photograph, secondary electrons, cross section GL08-18, red square = coarse evaluation and black mask = thinner evaluation of the metallic zone  | 157 |
| Figure V 3: Relation between perimeter and corrosion rate extrapolated from the chronoamperometric measurements, GL08-18   | 157 |
| Figure V 4: Diagram of the type 1 corrosion layout   | 160 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure V 5: Diagram of the type 2 corrosion layout  | 161 |
| Figure V 6: Diagram of the type 3 corrosion layout  | 161 |
| Figure V 7: SEM microphotograph, backscattering electrons, magnetite layer, cross section GL08-16   | 163 |
| Figure V 8: Heat oxidation diagram on an iron sample, S=substrate, W=wüstite, M= magnetite, H= hematite, 1200°C, 40 minutes [145]   | 164 |
| Figure V 9: A = Potential-pH diagram of the in situ conditions, B = iron speciation diagram versus carbonate concentrations, (the point corresponds to the conditions measured on the site in the piezometer 11, March 2008, pH = 6.7, Eh = 0.134 mV/SHE) | 165 |
| Figure V 10: Potential-pH diagram of the in situ conditions with (A) and without (B) taking chukanovite into account, (the point corresponds to the conditions measured on the site in the piezometer 11, March 2008, pH = 6.7, Eh = 0.134 mV/SHE)        | 167 |
| Figure V 11: Possible limiting steps of the cathodic process  | 173 |
| Figure V 12: Synthetic diagram of the cathodic process  | 176 |
| Figure V 13: Synthetic diagram of the precipitation zones in the DPL  | 177 |
| Figure V 14: First stage of the corrosion process, magnetite formation in anoxic media  | 178 |
| Figure V 15: First stage of the corrosion process, calcite accumulation on the external zone  | 179 |
| Figure V 16: First stage of the corrosion process, magnetite cracking   | 179 |
| Figure V 17: Second stage of the corrosion process, carbonated phase's formation  | 180 |
| Figure V 18: Second stage of the corrosion process, thick iron carbonate layer formation  | 181 |
| Figure V 19: Zone of interest to explain the long-term corrosion mechanisms   | 181 |
| Figure V 20: Long-term corrosion mechanism  | 182 |

## Tables

|   |     |
|---|-----|
| Tableau I 1: Main properties of the oxidised iron compounds   | 22  |
| Tableau I 2: Corrosion products formed on buried archaeological artefacts, analytical tools and average thicknesses   | 29  |
| Tableau I 3: Summary of the corrosion products formed on ferrous items  | 33  |
| Tableau I 4: Summary of the iron phases formed in the transformed medium  | 35  |
| Tableau I 5: Short term iron corrosion rates in anoxic media  | 38  |
| Tableau I 6: Limiting steps hypotheses envisaged in the literature  | 42  |
| Tableau II 1: Raman vibrations bands of carbonated and sulphur phases (bold characters correspond to the main bands)  | 59  |
| Tableau II 2: Experimental details of the micro-DRX device  | 62  |
| Tableau II 3: Acquisition parameters for the X-ray micro-absorption measurements  | 64  |
| Tableau II 4: Acquisition parameters for the impedance diagrams   | 69  |
| Tableau II 5: Composition of the synthetic solution   | 70  |
| Tableau III 1: Oxygen content ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) measured in the burial medium, October 2008, n. d. = non detected  | 88  |
| Tableau III 2: Porewater characterisation, piezometer 11, March 2008, concentrations in $\text{mol.L}^{-1}$ or carbon $\text{mol.L}^{-1}$                             | 89  |
| Tableau III 3: Interatomic distances in Angstroms, measured on each electron diffraction picture and theoretical values, Fe and $\text{FeCO}_3$ from the JCPDS number | 110 |
| Tableau III 4: Modelled parameters of the equivalent circuit for the samples presenting an intermediate resistance  | 115 |
| Tableau III 5: Modelled parameters of the equivalent circuit for the sample GL08-17 presenting a high resistance  | 116 |
| Tableau III 6: Summary diagram of the corrosion system characterisation on the archaeological artefacts of Glinet, C = connection to the metal, L= local presence     | 118 |
| Tableau IV 1: Résistance of the corrosion system evaluated using chronoamperometry in aqueous media and using EIS in mercury  | 126 |
| Tableau IV 2: Analytical conditions of the experiments performed in copper marked media   | 128 |

---

|   |     |
|---|-----|
| <i>Tableau IV 3: Summary of the reduced copper location zones in the DPL</i>  | 142 |
| <i>Tableau IV 4: Summary of the immersion time of the archaeological artefacts in deuterated media</i>  | 143 |
| <i>Tableau IV 5: D/H ratio measured with SIMS in the metal of two samples respectively non exposed to a deuterated environment and exposed to a deuterated environment during 24 weeks</i>  | 144 |
| <i>Tableau V 1: Pilling-Bedworth ratios calculated of the phases formed in anoxic and carbonated conditions</i>   | 155 |
| <i>Tableau V 2: Comparison of different corrosion rates, experimental estimations, estimations based on semi-empirical models, data from the literature on archaeological artefacts provided from the site of Glinet, data from the literature on corrosion rates in anoxic media</i> | 159 |
| <i>Tableau V 3: Temperatures and heat times to form a magnetite layer or an iron oxide layer (wüstite, magnetite, hematite) from 10 to 30 <math>\mu\text{m}</math> thick [12]</i>   | 164 |

## **Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique**

La compréhension des mécanismes de corrosion du fer à très long terme en milieu anoxique intéresse le domaine du stockage des déchets radioactifs à haute activité. En France, il est prévu de mettre en place un dispositif de stockage comprenant une matrice vitreuse enveloppée dans un conteneur en acier inoxydable, lui-même dans un surconteneur en acier doux en formation géologique profonde. Le dispositif devrait être imperméable dans cet environnement anoxique pendant plusieurs millénaires. Afin de prévoir les mécanismes d'altération des matériaux ferreux à très long terme, un axe de recherche s'est développé autour de l'étude d'analogues archéologiques de corrosion.

Dans cette étude, les mécanismes de corrosion sont appréhendés à partir d'un corpus de clous âgés de 400 ans provenant du site de Glinet, choisi comme site de référence. Le premier axe de ce travail a consisté à caractériser finement le système de corrosion métal / produits de corrosion / milieu, en combinant des techniques multi-échelles. Les premiers résultats montrent que les échantillons ont été corrodés en milieu anoxique dans de l'eau riche en carbonate. De plus, le couplage de la microdiffraction des rayons X, de la microspectroscopie Raman et de la spectroscopie dispersive en énergie a mis en évidence trois types de faciès composés de carbonate de fer, sidérite et chukanovite, et de magnétite. Selon l'agencement de ces phases, la résistance électronique des produits de corrosion varie d'un pôle isolant à un pôle très conducteur.

Dans le second axe de cette étude, des expériences de remise en corrosion en milieu synthétique représentatif du milieu d'enfouissement ont été menées. Dans un premier temps, des mesures de chronoampérométrie ont montré que la réaction de réduction de l'eau à la surface du métal est négligeable. Par ailleurs, un marquage de la réaction au cuivre et au deutérium a permis d'identifier respectivement les sites de consommation des électrons localisés en zone externe de la couche et les sites de précipitation des phases néoformées en zone interne proche de l'interface méta l/ produits de corrosion.

L'ensemble de ces résultats a conduit à proposer des mécanismes de corrosion du fer à très long terme en milieu anoxique. L'un s'appuie sur la présence d'une couche non poreuse nanométrique formée à l'interface méta l/ produits de corrosion. L'autre suppose la formation d'un gel sur quelques micromètres de la zone interne de la couche de produits de corrosion.

Cette étude sur les analogues archéologiques a permis de proposer des données concernant les mécanismes de corrosion des alliages ferreux à très long terme. Celles-ci devront être intégrées dans les modélisations du comportement des matériaux ferreux enfouis.

**Mots clés :** Corrosion en milieu anoxique, fer, caractérisation microscopique, marquage de réaction

### **Ferrous archaeological analogues for the understanding of the multisecular corrosion mechanisms in an anoxic environment**

Understanding the long term corrosion mechanisms of iron in an anoxic environment is essential in the field of the radioactive waste storage. In France, it is planned to store high level nuclear wastes in a multibarrier system containing a glassy matrix surrounded by a stainless steel container, embedded in a low-carbon steel overcontainer. This system would be placed in a deep geological repository, which would impose anoxic conditions. As it must be efficient for a period of several thousands of years, one should understand the alteration mechanisms that are expected to occur in such a long time. To this purpose, a specific approach is developed on ferrous archaeological analogues with thick corrosion layer formed in natural conditions.

In this study, the corrosion mechanisms have been assessed by examining nails aged of 400 years coming from the archaeological site of Glinet, selected as a reference site. The first point was a fine characterisation of the entire corrosion system metal / corrosion products / medium, through the use of coupled multiscale analytical tools. The first results showed that the samples were corroded in an anoxic calco-carbonated environment. Moreover, the coupling of X-ray microdiffraction, Raman microspectroscopy and dispersive energy spectroscopy has enabled to identify three corrosion systems composed of iron carbonates, siderite and chukanovite, and magnetite. Depending on the phase's layout in the system, the electronic resistance of the corrosion layers has been established, from resistive to conductive.

In a second stage, recorroding experiments in laboratory were performed. Firstly, the electrochemical behaviour of the corrosion system has shown that water reduction at the metallic interface is negligible. Furthermore, reaction tracing with copper and deuterium has allowed identifying the electron consumptions sites mainly localised on the external part, and the precipitation sites on the internal part of the corrosion layer.

From the obtained results, long term corrosion mechanisms in anoxic media have been proposed. One is based on the occurrence of a nanometric non porous layer located at the metallic interface. The other one is based on a gel-like phase's formation.

This study has enabled to propose new data on the corrosion processes occurring in anoxic media; these last must be integrated in the behaviour models of buried ferrous materials.

**Keywords:** Anoxic corrosion, iron, microbeam techniques, reaction tracing.